

THÈSE

PRÉSENTÉE

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD
DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Daniel BOIS

Ingénieur I. N. S. A.

INFLUENCE DES DÉFAUTS ET DES PHONONS SUR L'ABSORPTION OPTIQUE DE L'ARSÉNIURE DE GALLIUM

Soutenue le 29 Février 1972 devant la Commission d'Examen :

MM. J. JANIN *Président*

C. BENOIT A LA GUILLAUME	}	<i>Examineurs</i>
P. LECLERC		
P. PINARD		
R. VEILEX		

LYON

1972



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552613_0042

THÈSE

PRÉSENTÉE

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD
DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Daniel BOIS

Ingénieur I. N. S. A.

INFLUENCE DES DÉFAUTS ET DES PHONONS SUR L'ABSORPTION OPTIQUE DE L'ARSÉNIURE DE GALLIUM

Soutenue le 29 Février 1972 devant la Commission d'Examen :

MM. J. JANIN *Président*

C. BENOIT A LA GUILLAUME	}	<i>Examineurs</i>
P. LECLERC		
P. PINARD		
R. VEILEX		

LYON

1972

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche
U.E.R. médicale Alexis-Carrel
U.E.R. médicale LYON-Nord
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques
U.E.R. des Techniques de Réadaptation
U.E.R. de Biologie humaine
U.E.R. d'Education Physique et Sportive
U.E.R. des Sciences Odontologiques
U.E.R. de Mathématiques
U.E.R. de Physique
U.E.R. de Chimie et Biochimie
U.E.R. des Sciences de la Nature
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie
U.E.R. de Physique Nucléaire
U.E.R. de Mécanique
Observatoire
Institut Universitaire de Technologie 1
Institut Universitaire de Technologie 2

M. le Professeur D. GERMAIN
M. le Professeur C. GIROD
M. le Professeur A. BERTOYE
M. le Professeur L. TOLOT
M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
M. R. VINCENT
M. le Doyen J. BRACONNIER
M. le Professeur M. DUFAY
M. le Professeur D. GAUTHERON
M. le Professeur L. DAVID
M. le Professeur R. FONTANGES
M. le Professeur A. SARAZIN
M. le Professeur J. MATHIEU
M. le Professeur J.H. BIGAY
M. le Professeur B. POUYET
M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Physique de la Matière de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur P. PINARD qui m'y a accueilli, avant de suivre pas à pas et de guider amicalement mes recherches, me conservant sa confiance même dans les périodes les plus difficiles. Je suis heureux de lui témoigner ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur J. JANIN m'a fait l'honneur de présider le Jury d'Examen et je l'en remercie bien vivement.

Au cours des dernières années de cette étude, Monsieur C. BENOIT A LA GUILLAUME, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, m'a fait bénéficier de ses conseils bienveillants et toujours profitables ; je l'assure ici de toute ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur P. LECLERC, Chef de Service au Laboratoire Central des Recherches de la THOMSON-C.S.F., pour les très fructueuses discussions qui, dès le début de ce travail, m'ont été d'une aide précieuse et m'ont permis de demeurer en contact avec le monde industriel.

Monsieur R. VEILEX, Directeur-Adjoint Scientifique au Laboratoire d'Electronique et de Physique Appliquée, a bien voulu accepter de s'intéresser à ce travail et de participer à la Commission d'Examen ; qu'il en soit vivement remercié.

Le Capitaine BLAIZOT de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais, Messieurs J. LEFEVRE (R.T.C.-CAEN), HIRTZ (THOMSON-C.S.F.), ZIMMERLI (Institut Battelle de Genève) m'ont, à des titres divers, apporté leur soutien : qu'ils trouvent ici l'expression de mes sentiments très reconnaissants.

Je n'oublie pas le Personnel Technique et tous mes camarades du Laboratoire dont l'amitié autant que les compétences m'ont été d'un précieux secours. Je voudrais tout particulièrement saluer Messieurs A. NOUAILHAT et F. HERRMANN de l'Equipe des "Halogénures Alcalins" pour les nombreuses discussions qui nous ont réunis, ainsi que Messieurs P. LEYRAL et A. TEISSIER pour leur aide au cours de ces derniers mois.

Madame A. LANSIQUE a eu la douloureuse mission de déchiffrer et de rendre présentable le manuscrit sans que jamais sa patience et sa gentillesse ne s'en trouvent altérées ; il m'est agréable de l'assurer de ma profonde reconnaissance.

SIGNIFICATION DES SYMBOLES COURAMMENT UTILISES

K	:	coefficient d'absorption
R_{12}	:	coefficient de réflexion à l'interface entre l'air et GaAs
n	:	indice de réfraction
c	:	vitesse de la lumière
e	:	charge de l'électron
ϵ_0	:	constante diélectrique du vide
ϵ	:	constante diélectrique relative d'un solide
		(ϵ_s : statique
		(ϵ_{op} : optique
h	:	constante de Planck , $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
k	:	constante de Boltzmann
λ	:	longueur d'onde d'une onde électromagnétique
$\nu = \frac{\omega}{2\pi}$	:	fréquence d'une onde électromagnétique
$h\nu_q$	:	énergie du mode de phonon q :
		($h\nu_A$: phonons acoustiques
		($h\nu_o$: phonons optiques
B	:	volume d'une maille élémentaire
(NB)	:	volume du cristal
m_e	:	masse réelle de l'électron
m_e^*	:	masse effective des électrons
m_t^*	:	masse effective des trous
μ	:	masse réduite de l'exciton
N	:	nombre de porteurs
μ_e	:	mobilité des électrons
T	:	température
E_g	:	largeur de la bande interdite
E_F	:	énergie de Fermi
E_{ex}	:	énergie de l'exciton
e_{ex}	:	énergie de liaison de l'exciton

INTRODUCTION

L'arséniure de gallium a été l'objet, ces dernières années, d'une quantité considérable de travaux dont la motivation n'est certainement pas étrangère au fait que ce matériau a de multiples possibilités d'applications pratiques dans le domaine des composants électroniques. Il se distingue surtout des semi-conducteurs classiques (germanium, silicium) par sa bande interdite directe et la grande mobilité de ses porteurs, ce qui est à l'origine de son emploi dans la fabrication des émetteurs de lumière et des dispositifs hautes fréquences. L'existence dans sa bande de conduction de deux vallées, convenablement disposées pour engendrer l'effet gunn, conduit aussi à la réalisation de composants utilisables en très haute fréquence.

En plus de ce côté technologique, l'étude de l'arséniure de gallium présente un intérêt de caractère plus fondamental. En effet, de même que tous les composés III-V, GaAs se situe entre les solides à liaison purement covalente, comme le germanium et le silicium, et les composés ioniques parfaits, dont les halogénures alcalins constituent l'exemple type. Il est, dans ces conditions, intéressant de savoir comment les modèles très différents applicables à ces deux catégories de solides se combinent au sein d'un composé à liaison partiellement covalente et ionique.

En physique des solides, les deux aspects technologique et fondamental, ne sont d'ailleurs jamais séparables dans la mesure où les propriétés d'un solide dépendent autant, si ce n'est plus, des imperfections qu'il contient que de sa structure idéale.

Dans ce contexte, l'étude de l'influence des défauts : impuretés, défauts intrinsèques (lacunes par exemple) ou cristallographiques (dislocations), sur la structure électronique d'un matériau tient une place particulièrement importante. On peut y rattacher l'analyse du rôle des phonons qui agissent comme des perturbations vis-à-vis des états électroniques et dont nous verrons qu'ils ont souvent des effets comparables à ceux des autres défauts.

D'une manière schématique, les imperfections ont une double action : elles perturbent les phénomènes intrinsèques mettant en jeu les bandes d'énergie du solide parfait et elles y introduisent des niveaux énergétiques supplémentaires. Suivant les matériaux, ces conséquences sont plus ou moins connues.

Pour GaAs, comme pour tous les semi-conducteurs, on connaît bien le rôle capital joué par les défauts sur les propriétés électriques, en particulier sur la mobilité des porteurs. On sait aussi que les régions situées au voisinage des bords de bandes sont fortement modifiées par les défauts : dans les matériaux les plus impurs, la discontinuité entre les bandes d'énergie permise et la bande interdite disparaît et il se forme ce qu'on appelle des "queues de bandes" ⁽¹⁾ ⁽²⁾. Ce phénomène se traduit par un élargissement du spectre de recombinaison bande à bande ⁽³⁾ ou un aplatissement du seuil d'absorption ⁽⁴⁾. Par contre, il n'a pas été possible jusqu'à maintenant de mettre en évidence dans GaAs le couplage des transitions bande à bande ⁽⁵⁾ ou excitonique ⁽⁶⁾ avec les phonons. Pourtant, si on considère le rôle essentiel que joue ce mécanisme dans les cristaux I-VII ou II-VI ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾, on doit s'attendre à le retrouver dans les composés III-V.

En outre, à partir essentiellement des mesures électriques ⁽⁹⁾ et de l'étude de la luminescence ⁽¹⁰⁾, de très nombreux niveaux extrinsèques, situés dans la bande interdite, ont été décelés. Par l'introduction d'impuretés contrôlées dans les cristaux, on a pu déterminer ceux qui proviennent de défauts associés à des impuretés ; mais il est plus difficile d'analyser la contribution des défauts intrinsèques dont on connaît l'importance dans les cristaux ioniques (centres colorés dans les halogénures alcalins) ⁽¹¹⁾. Il subsiste aussi des inconnues en ce qui concerne la structure électronique des défauts responsables des niveaux situés loin des bandes (niveaux profonds), pour lesquels l'approximation de la masse effective et de la constante diélectrique, ainsi que le modèle hydrogénoïde deviennent inapplicables. Par ailleurs, on connaît mal la nature des transitions mettant en jeu ces centres profonds. Récemment, Williams ⁽¹²⁾ et Hwang ⁽¹³⁾ ont montré, à partir de mesures de photoluminescence, que certaines bandes d'émission devaient provenir de défauts composés (par exemple du complexe lacune de gallium-atome donneur $V_{Ga}:D$) dont le comportement et la structure s'identifient à ce que l'on rencontre dans les composés II-VI. Enfin, on dispose de très peu de données expérimentales sur le couplage de ces transitions électroniques avec les phonons, parce que les mesures de luminescence, principal outil d'étude employé actuellement, se prêtent difficilement à une analyse à température variable au-dessus d'une centaine de degrés Kelvin.

Dans ce travail, nous nous sommes proposé de contribuer, par l'étude de l'absorption optique, à une meilleure connaissance de cette double influence des défauts et, en particulier des phonons, dans GaAs.

L'absorption optique, qui fut un des premiers moyens d'investigation des semi-conducteurs, doit en effet apporter des renseignements complémentaires de ceux fournis par la luminescence, et spécialement en ce qui concerne le couplage avec les phonons puisqu'elle est utilisable à toutes les températures d'une part, et que, d'autre part, ce couplage, s'il existe, se traduit par des différences entre les spectres d'émission et d'absorption. De plus, la détermination de la forme des courbes d'absorption permet de préciser la nature des transitions

Pour un semi-conducteur, on peut distinguer trois types de transitions électroniques conduisant à une absorption d'énergie : celles des porteurs libres à l'intérieur d'une bande (intrabandes), les transitions bande à bande (interbandes), et excitoniques, enfin les transitions purement extrinsèques sur des niveaux profonds ou superficiels.

Les nombreuses mesures d'absorption optique faites à ce jour sur l'arséniure de gallium concernaient essentiellement l'absorption par les porteurs libres du côté de l'infrarouge ($h\nu < 0,6$ eV) ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾, et l'absorption bande à bande au-dessus de 1,40 eV dans les matériaux très impurs ⁽¹⁶⁾⁽⁵⁾⁽¹⁷⁾. L'absorption excitonique, plus difficile à mesurer, n'a été analysée que par Strydom ⁽⁶⁾. De même, il n'existe pas d'étude systématique de l'absorption extrinsèque, les mesures réalisées ⁽⁶⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ l'ayant été principalement sur des matériaux fortement dopés avec des impuretés spécifiques, si bien qu'aucun de ces travaux n'a permis une étude quantitative du couplage des transitions avec les phonons.

Nous avons donc essayé plus particulièrement de reprendre l'analyse de l'absorption excitonique et de l'absorption extrinsèque dans des matériaux normalement utilisés, en ne donnant que quelques compléments sur les autres mécanismes.

L'étude de l'absorption extrinsèque a nécessité d'adapter la méthode expérimentale à la mesure des très faibles coefficients d'absorption (jusqu'à quelques 10^{-3} cm⁻¹) dans un domaine d'énergie allant de 0,6 eV à 1,5 eV ;

- , -

de plus, comme il était impératif de conserver à basse température (4°K) une précision équivalant à celle que l'on obtient à l'ambiante, on a été amené à concevoir spécialement un cryostat. Pour l'absorption excitonique, il nous a fallu, au contraire, mesurer des coefficients d'absorption élevés (10^4 cm^{-1}) avec une forte résolution. Le problème principal a alors consisté à obtenir des échantillons très minces (quelques microns) exempts de toute perturbation ; nous l'avons résolu par l'emploi de dépôts épitaxiaux.

Nous avons ainsi pu isoler les divers mécanismes d'absorption décrits plus haut et qui se confondent plus ou moins entre 0,6 eV et 1,5 eV, puis nous avons analysé chacun d'eux séparément.

Nos résultats concernant l'absorption par les porteurs libres complètent les conclusions de Haga et Kimura ⁽²⁰⁾ ; ils précisent les contributions respectives des phonons longitudinaux et transversaux acoustiques, et fournissent une formulation empirique de l'absorption due à ce mécanisme pour tous les échantillons de type n.

Grâce à la précision obtenue dans la région excitonique, nous avons mis en évidence un effet que nous attribuons au couplage excitons-phonons ; nous montrons que ce résultat paraît quantitativement compatible avec ceux trouvés pour les composés ioniques.

Entre ces deux zones, nous faisons apparaître, d'une manière systématique, même dans les matériaux les plus purs, une absorption extrinsèque dont nous montrons qu'elle provient de transitions entre des niveaux électroniques localisés couplées avec des phonons également localisés. Parmi les diverses bandes observées, il apparaît que l'une au moins doit être associée à un défaut intrinsèque vraisemblablement à la lacune de gallium.

Ainsi, l'ensemble des résultats expérimentaux et des interprétations que nous en donnons, met en évidence la contribution des défauts à l'absorption optique dans GaAs et permet de préciser la nature de certains d'entre eux ; de plus, ils montrent que l'arséniure de gallium a un comportement voisin de celui des composés plus nettement ioniques, en particulier par l'importance du couplage des transitions avec les phonons.

CHAPITRE I

MESURE DE L'ABSORPTION OPTIQUE

I.1. PRINCIPE DE LA MESURE, IMPERATIFS EXPERIMENTAUX

La propagation d'une onde électromagnétique dans un solide est caractérisée par deux paramètres : l'indice de réfraction n , et l'indice d'extinction k^ϕ . L'atténuation de l'énergie transportée par une onde de longueur λ suit une loi en : $\exp(-\frac{4\pi k}{\lambda} x)$.

On pose en général : $K = \frac{4\pi k}{\lambda}$, ce coefficient K (coefficient d'absorption), caractérisant la perte d'énergie d'un rayonnement, est proportionnel aux probabilités de transition. Pour l'expérimentateur, il est également commode de remplacer l'indice de réfraction n par le coefficient de réflexion R_{12} , relié aux paramètres précédents par :

$$R_{12} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

Ces grandeurs K et R_{12} , dont la signification expérimentale apparaît plus clairement que k et n , ne sont cependant pas directement mesurables. En effet, un faisceau d'intensité I_0 , passant à travers une lame à faces parallèles d'épaisseur x , ressortira avec une intensité I , dépendant de K et R_{12} simultanément, par l'intermédiaire de l'expression :

$$I = I_0 (1 - R_{12})^2 \exp(-Kx)$$

$(1-R_{12})^2$ représente les pertes par réflexion sur les deux faces de l'échantillon.

Si ces deux faces sont bien parallèles (ce qui est en général recherché afin que x soit constant), il faut tenir compte des réflexions multiples ; on doit alors écrire :

$$I = I_0 \frac{(1-R_{12})^2 \exp(-Kx)}{1 - R_{12}^2 \exp(-2Kx)} \quad (I.1)$$

./.

ϕ D'autres couples de paramètres peuvent être utilisés, par exemple la conductivité σ et la constante diélectrique ϵ reliées à n et k par :

$$\begin{cases} n^2 - k^2 = \mu \epsilon \\ 2nk = \frac{\sigma \mu}{\omega \epsilon_0} \end{cases}$$

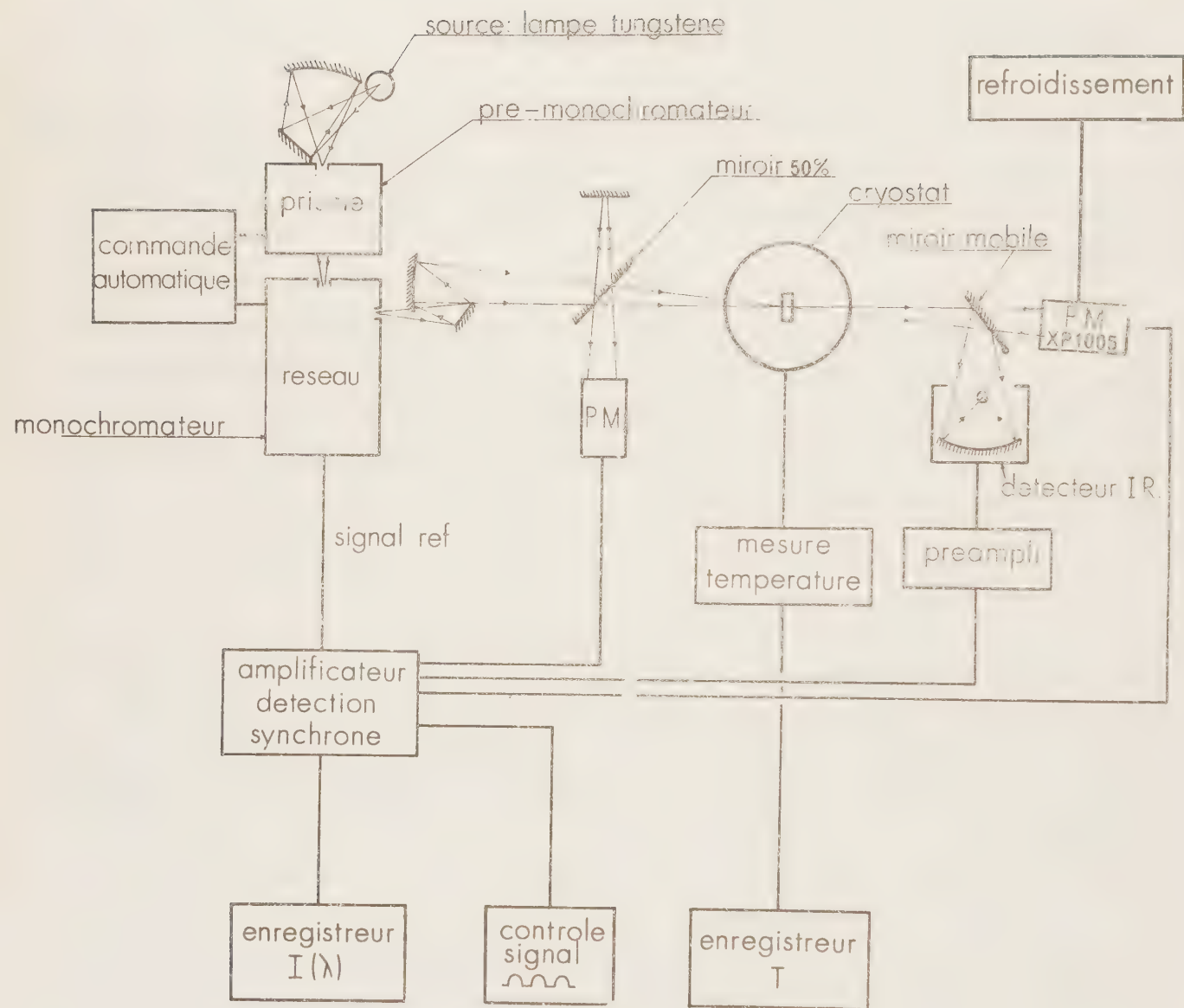


Figure I.1 - Schéma de principe de l'appareillage.

Une mesure de la transmission, $T = I/I_0$, d'une lame à faces parallèles ne permet donc pas de déterminer K puisqu'il faut aussi connaître le coefficient de réflexion qui, dans le cas général des réflexions multiples, s'écrit :

$$R = R_{12} \left[1 + T \exp(-Kx) \right]$$

Très souvent, on se contente d'utiliser une valeur moyenne de R_{12} trouvée dans la littérature ; une telle pratique convient bien lorsqu'il s'agit de mesurer des coefficients d'absorption importants : R_{12} ne varie pas, en effet, dans des proportions considérables pour un matériau donné. Cependant, comme nous le verrons dans la suite, lorsqu'on désire mesurer des coefficients d'absorption faibles, ces variations ne sont pas négligeables et on doit en tenir compte.

Un des objectifs de notre étude nécessitant justement la mesure de très faibles coefficients d'absorption, nous avons utilisé un appareillage permettant d'effectuer aussi bien les mesures de transmission que de réflexion.

Le principe du dispositif expérimental est évidemment très simple, puisqu'il consiste à intercaler sur un faisceau monochromatique l'échantillon à étudier ; on mesure ainsi successivement I et I_0 . Pour la réflexion, le processus fait intervenir en plus un miroir étalon. Les difficultés apparaissent lorsqu'on recherche une bonne précision, surtout sur les faibles coefficients d'absorption pour lesquels il s'agit de comparer des signaux d'amplitudes très voisines. Nous avons fait porter notre effort principalement dans ce domaine, afin de pouvoir mesurer des coefficients inférieurs à 10^{-1} cm^{-1} . Nous avons également essayé de conserver une bonne précision dans le proche infrarouge (jusqu'à 2μ), et aux basses températures (jusqu'à 4°K).

Les qualités essentielles recherchées ont donc été la stabilité et la reproductibilité du signal qui conditionnent la précision finale, ainsi que l'élimination de tous les phénomènes parasites. Nous décrirons successivement les solutions techniques adoptées, le mode opératoire et les performances obtenues.

1.2. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La figure 1.1 représente le schéma de principe de l'ensemble de l'appareillage que nous diviserons, pour en simplifier la description, en trois parties : l'optique, l'environnement de l'échantillon et la détection.

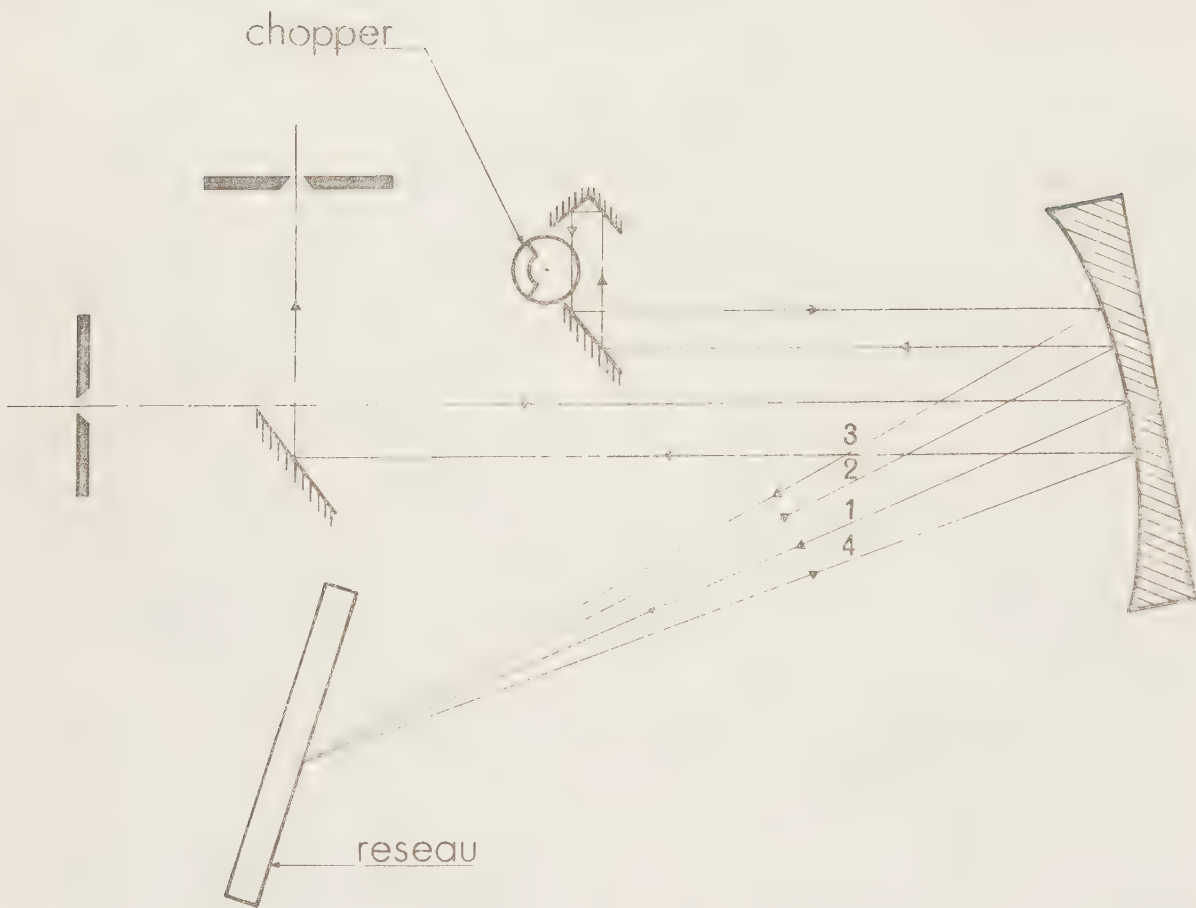


Figure I.2 - Schéma de principe du monochromateur double passage.

I.2.a. L'optique

La partie optique comprend une source lumineuse, un monochromateur et un système servant à la mesure de la transmission et de la réflexion.

- La source

Elle est constituée par une lampe à ruban de tungstène de 180 W ; ses fluctuations sont peu gênantes car elles ont des périodes de plusieurs heures.

- Le monochromateur

Nous avons utilisé un double monochromateur Perkin Elmer 112 G. L'élément dispersif est un réseau de 600 traits/mm sur lequel le faisceau passe deux fois.

Pour notre étude, le prémonochromateur à prisme sert principalement à améliorer la pureté spectrale du faisceau par l'élimination de la majeure partie de la lumière diffusée (importante dans le cas d'un monochromateur à réseau) ; cette caractéristique est primordiale aussi bien pour mesurer des coefficients d'absorption faibles que forts. Expérimentalement, nous avons vérifié que le coefficient de diffusion est inférieur à 10^{-4} . Il faut également noter que, dans un monochromateur à double passage tel que celui que nous utilisons, il existe un faisceau fantôme qui ne subit qu'une seule diffraction. En effet, comme on le voit sur la figure I.2, le rayon de longueur d'onde λ provenant de la fente d'entrée arrive suivant 1 sur le réseau ; il est normalement diffracté en 2, passe sur le chopper, revient en 3 pour être de nouveau diffracté suivant 4 et atteindre ensuite la fente de sortie. Il y a alors une longueur d'onde $(\lambda + \Delta\lambda)$ telle qu'un rayon arrivant suivant 1 est diffracté directement suivant 4 ; ce faisceau n'est pas passé sur le chopper et ne devrait donc pas être détecté. Comme nous le verrons dans la suite, les détecteurs n'étant, dans la pratique, jamais parfaitement linéaires, ce faisceau fantôme continu perturbe les mesures d'une manière très sensible ; le prémonochromateur l'élimine à condition que l'on choisisse ses fentes suffisamment fines pour que sa résolution soit meilleure que $\Delta\lambda$.

La gamme des longueurs d'onde que nous avons utilisées s'étend de 2μ à $0,5 \mu$, sans changement de réseau, mais avec des ordres de diffraction différents. Lorsqu'on désire une bonne précision, l'étalonnage en énergie est

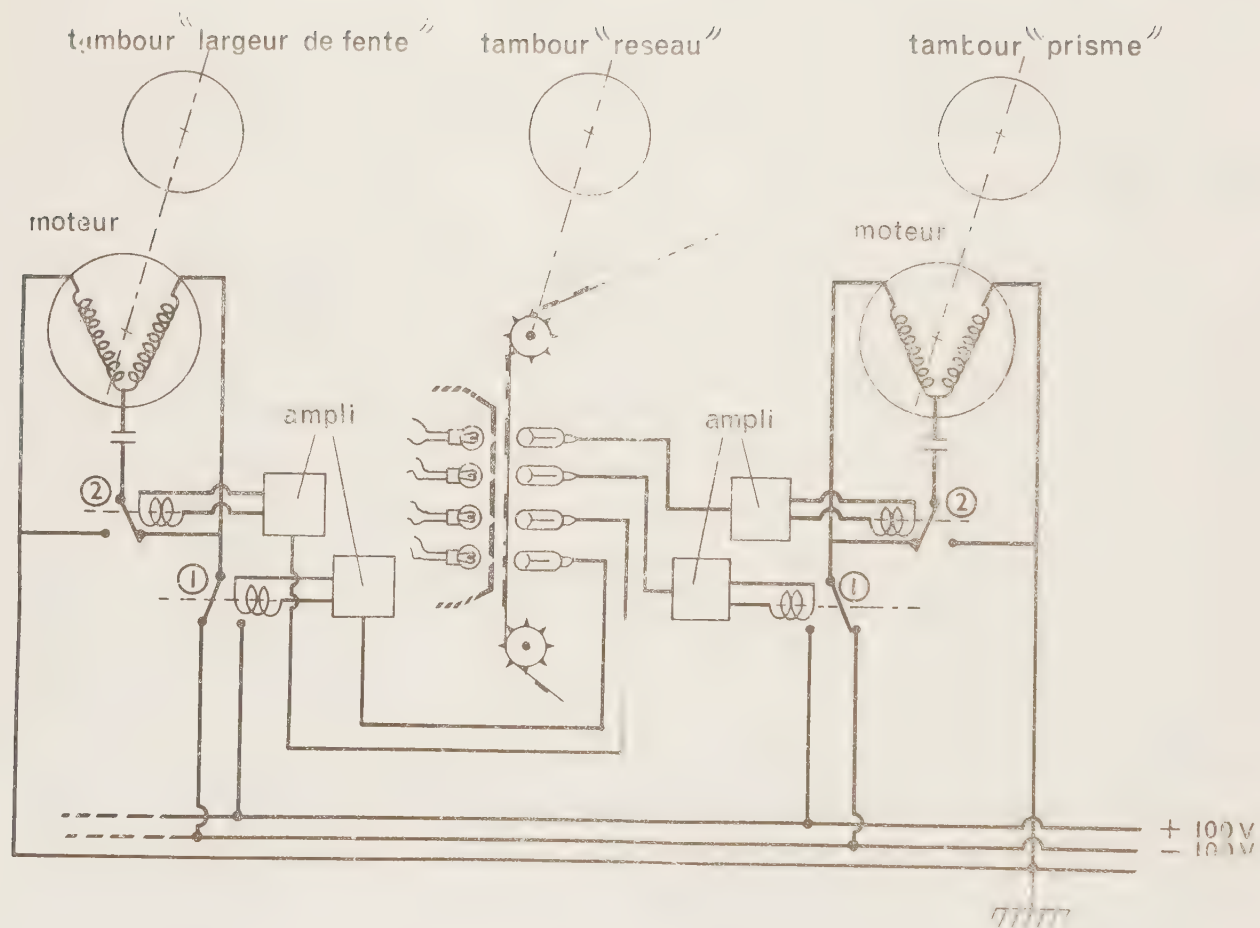


Figure I.3 - Schéma de la commande automatique du déroulement du spectre pour le double monochromateur.

refait à chaque expérience à l'aide de lampes spectrales. Dans ces conditions, on obtient une précision de $\pm 0,05$ meV autour de 1,5 eV.

La résolution théorique de l'appareil ne présente que peu d'intérêt pour l'expérimentateur ; il faut plutôt envisager la résolution pratique qui est fonction aussi bien de la sensibilité de détection, que des performances du monochromateur. Nous avons déterminé cette résolution réelle à partir du doublet 8780,62 Å-8783,75 Å du néon ; les résultats sont portés dans le tableau suivant :

Largeur de fente en μ	Largeur à mi-hauteur raie 8780,62 Å en Å	Résolution $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{E}{\Delta E}$	ΔE meV
200	3	3000	0,5
100	1,5	6000	0,25
50	1	9000	0,15
25	0,7	12500	0,1

- Commande automatique de déroulement des spectres

Le déroulement continu du spectre, issu d'un tel double monochromateur, nécessite la rotation simultanée du prisme et du réseau suivant des lois complexes déterminées à partir des courbes de dispersion de ces deux éléments ; ces mouvements ne sont pas automatiques sur les appareils du commerce.

Nous avons réalisé un système de commande automatique adapté à cette mission (²¹) ; il assure en outre si nécessaire le contrôle de la largeur de fente de telle sorte que l'intensité de sortie garde un ordre de grandeur convenable sur tout le spectre. Son fonctionnement est basé sur l'utilisation de moteurs pas-à-pas déclenchés par des impulsions provenant d'un programmeur optique ; celui-ci comporte un film qui se déroule avec une vitesse constante, synchronisée sur celle du tambour "réseau", devant un ensemble de photodiodes placées en face d'ampoules électriques (cf. figure I.3). Le programme est enregistré sur le film sous la forme de noirs et de blancs au cours d'une opération préliminaire d'étalonnage. Ce système remplit bien les conditions requises de souplesse (changement facile de programme pour des spectres différents), de reproductibilité, et surtout de précision puisque le positionnement des tambours s'effectue avec une incertitude inférieure au $1/10^{\circ}$ (non cumulative).

- L'optique de sortie

Le faisceau divergent sortant du monochromateur est focalisé par un système de miroirs sur l'échantillon sous la forme d'une raie d'environ 10 mm de hauteur. Pour les mesures de réflexion, on utilise un miroir semi-argenté à grille qui renvoie sur le détecteur le faisceau réfléchi à 90° par l'échantillon. Des réglages fins sont prévus afin d'ajuster les positions des divers faisceaux.

Un conduit de lumière prélève une partie fixe du faisceau de sortie du monochromateur et l'envoie directement sur le détecteur de mesure de transmission, ce qui permet le contrôle de son gain sans déplacement de l'échantillon. Un dispositif à miroirs réalise la même fonction pour le détecteur de réflexion. Ces contrôles de gain sont particulièrement importants pour les photomultiplicateurs, comme nous le verrons dans la suite.

Enfin, il est possible d'intercaler sur le faisceau des atténuateurs à grilles (donc parfaitement gris) ; la reproductibilité de leurs positions est garantie par un système de cales.

I.2.b. Porte-échantillon et cryostat

Pour les mesures à la température ambiante, nous avons utilisé un porte-objet à barillets ; il permet de placer successivement sur le faisceau : l'échantillon, un miroir étalon et éventuellement un atténuateur. Sur tous les supports d'objets sont prévus des réglages fins dans le but d'amener le faisceau réfléchi toujours en un même point du détecteur, cette précaution est rendue nécessaire par l'inhomogénéité de certains détecteurs (cf. § I.2.c.). L'utilisation de ce porte-objet résout facilement tous les problèmes de précision à la température ambiante.

Les difficultés apparaissent aux basses températures ; elles sont de quatre ordres :

- 1°) il faut évidemment connaître la température réelle de l'objet,
- 2°) on doit veiller à ce que l'échantillon ne subisse pas de contraintes et ne soit pas recouvert de dépôts solides ou liquides par condensation,
- 3°) il est souhaitable que l'échantillon soit mobile afin de pouvoir, d'une part, mesurer directement l'intensité incidente, et d'autre part utiliser un

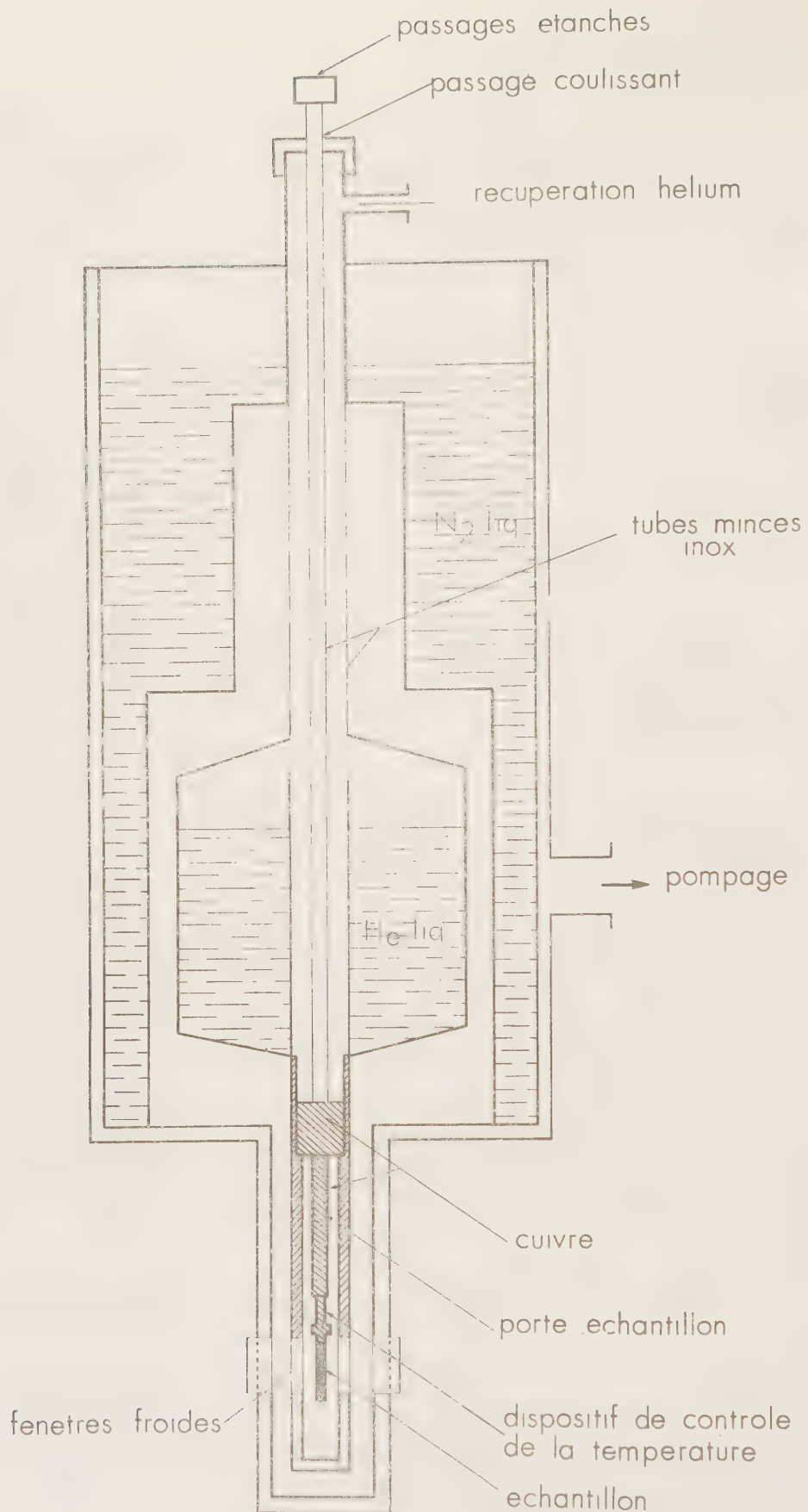


Figure I.4 - Schéma du cryostat à immersion gazeuse.

même bain d'hélium pour plusieurs échantillons,

4) le faisceau lumineux ne doit pas être perturbé au cours de sa traversée du cryostat.

Un cryostat, dans lequel l'échantillon est placé sous vide, ne satisfait aucun des trois premiers points précédents : un bon contact thermique est très difficile à obtenir sans contrainte, surtout sur des échantillons minces et fragiles ; il est, par ailleurs, impossible de déplacer l'échantillon sans déplacer le cryostat lui-même, et enfin la propreté du vide est toujours douteuse (il faudrait utiliser des pompes ioniques, mais le changement d'échantillons devient alors fastidieux). Seule la dernière condition se trouve réalisée.

On peut alors penser à un cryostat à immersion ; nous avons essayé une telle solution qui remplit bien les trois premières conditions. Par contre, le quatrième point devient problématique à cause du bruit de fond engendré par l'ébullition de l'hélium, et de l'importante diminution du signal provoquée par la diffusion de la lumière dans le liquide[♠].

Pour éliminer cet inconvénient, nous avons mis au point un cryostat, schématisé sur la figure I.4, dans lequel l'échantillon est refroidi par l'hélium gazeux provenant de l'ébullition du liquide. D'un point de vue pratique, il diffère d'un cryostat à immersion classique par un simple morceau de tube. Lors du transfert, on remplit d'abord le tube central, puis l'hélium déborde dans le réservoir supérieur. La zone centrale ayant une faible contenance se vide rapidement (environ 1/4 d'heure) ; il est alors possible d'y plonger lentement l'échantillon monté à l'extrémité d'une canne. La seule difficulté technique réside, comme dans tout cryostat à immersion, dans la réalisation des fenêtres froides. Après divers essais, nous avons monté les fenêtres à l'aide de joints d'indium pressés par des rondelles élastiques qui répartissent l'effort et compensent les dilatations.

Le reste du cryostat est tout à fait classique. Pour une capacité de 1,5 l, son autonomie atteint 24 h ; le refroidissement d'un échantillon ne

./.

♠ Il s'agit là d'un phénomène que nous expliquons mal. Il semble que l'hélium dont nous disposons contienne des microparticules solides, en suspension, responsables de cette diffusion. Nous avons également remarqué que les fenêtres froides se recouvrent, au cours du transfert, d'un dépôt que nous attribuons à la même cause. La substance déposée se vaporise au cours du réchauffement. Il est possible que de tels phénomènes ne se produisent pas avec d'autres liquéfacteurs d'hélium.

nécessitant que 0,2 λ d'hélium environ, il est possible d'étudier jusqu'à cinq échantillons pour un même transfert d'hélium.

Avec cet appareil, on s'affranchit facilement des problèmes de contraintes ; il suffit de placer l'échantillon dans une cavité dans laquelle il "flotte" légèrement. En outre, l'atmosphère d'hélium évite la pollution de la surface de l'échantillon sans perturber le faisceau lumineux.

La température de l'objet est contrôlée par un thermocouple cuivre-constantan (au-dessus de 30°K) et une résistance de carbone (au-dessous de 30°K) placés au niveau de l'échantillon. On observe une différence de 2/10°K environ lorsque l'échantillon est plongé dans le liquide ou baigne dans le gaz, ce très faible écart provenant de la forte conductibilité thermique de l'hélium gazeux aux basses températures.

Pour effectuer des mesures à des températures intermédiaires, c'est-à-dire entre 4°K et l'ambiante, on laisse se réchauffer le cryostat ; la remontée est suffisamment lente pour que l'on puisse faire des mesures à température sensiblement constante, même sur des durées de l'ordre de l'heure. Pour l'accélérer si nécessaire on utilise une petite chaufferette placée près de l'échantillon.

I.2.c. La détection

Le faisceau qui arrive au niveau des détecteurs est de bonne qualité : nous avons vu que la source n'introduit que des fluctuations lentes et de plus les phénomènes parasites ont été éliminés. Toute la précision de la mesure va donc reposer sur la détection. Pour couvrir les énergies allant de 0,6 eV à 1,6 eV, nous disposons de trois sortes de détecteurs : les thermocouples, les cellules au sulfure de plomb et les photomultiplicateurs.

- Les photomultiplicateurs

Nous avons utilisé des photomultiplicateurs Radiotechnique 150 CVP et XP 1005 qui ont, tous deux, une photocathode S_1 sensible jusqu'à 1 μ environ.

Le premier problème posé par ces détecteurs est leur important bruit de fond : on l'élimine en les refroidissant à -20°C à l'aide d'un système à

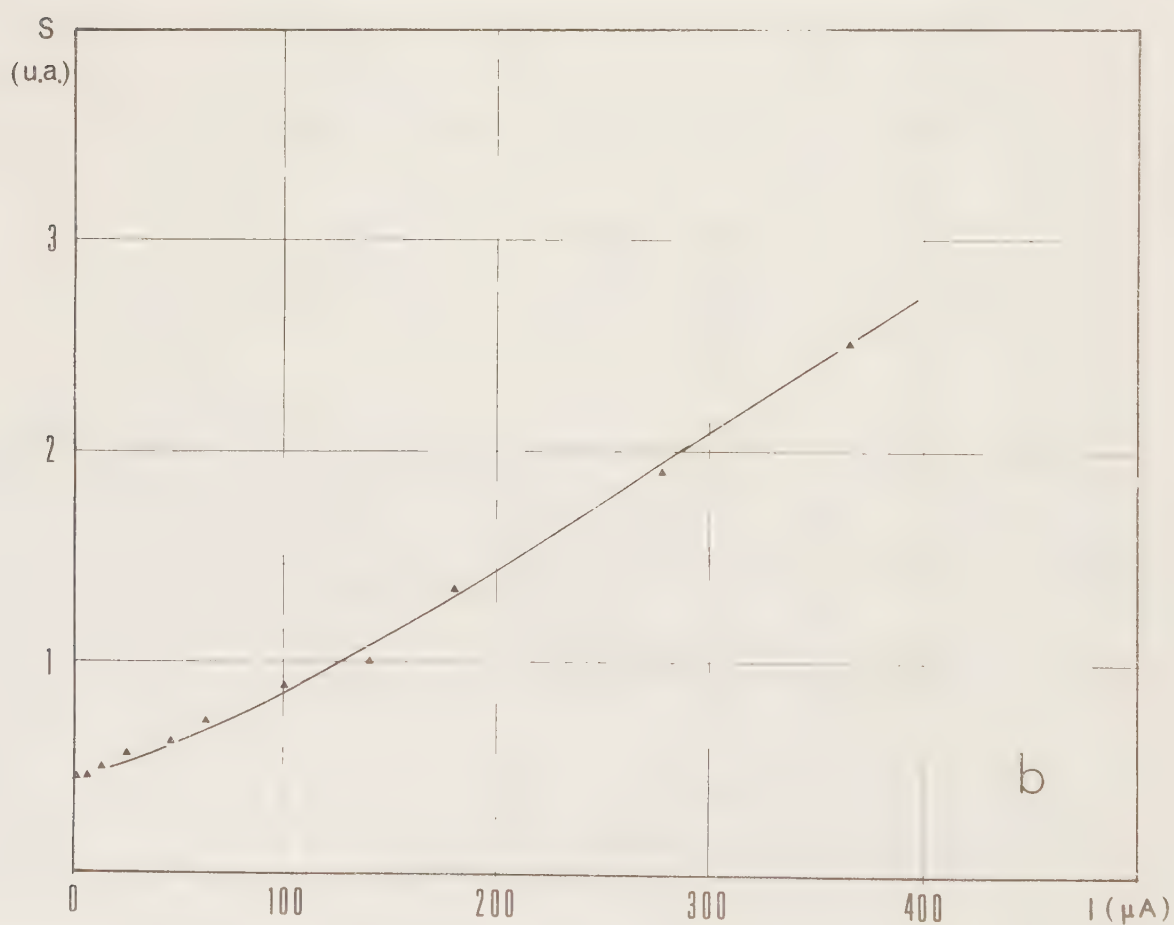
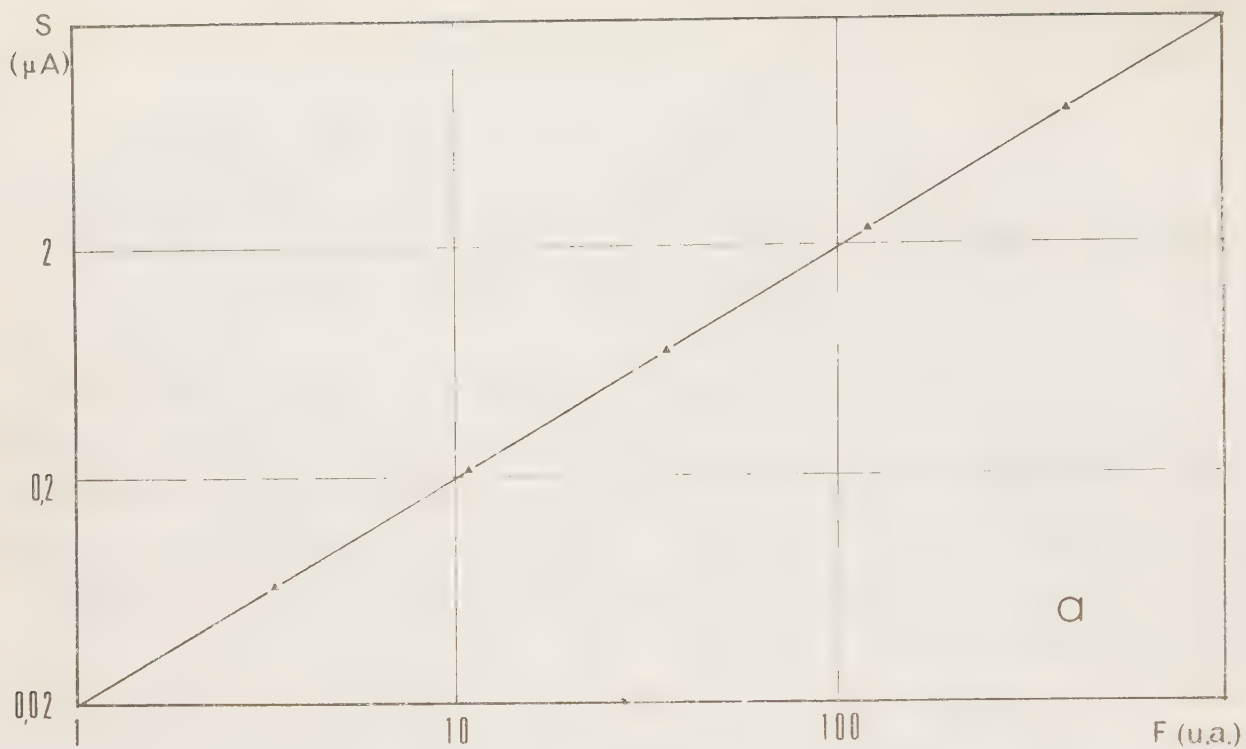


Figure 1.5 - Courbes de reponse du photomultiplicateur

- a) Signal de sortie du photomultiplicateur : S en fonction du flux lumineux (zone linéaire)
- b) Phénomène de surlinéarité : réponse S à un signal 13 Hz constant en présence d'un signal continu I .

frigatrons. Dans ces conditions, le rapport signal/bruit est très satisfaisant.

La deuxième difficulté réside dans la mauvaise reproductibilité des mesures liée aux fluctuations de gain des photomultiplicateurs. Malgré toutes les précautions de stabilisation en température et dans le temps, il n'est pas possible de les éliminer totalement ; nous verrons comment le processus opératoire permet de s'en affranchir pour certaines mesures.

L'inhomogénéité des photocathodes constitue aussi un important facteur d'erreurs, particulièrement pour les mesures de réflexion où les faisceaux renvoyés par l'échantillon et par le miroir étalon ne sont pas automatiquement confondus. Nous avons donc toujours effectué, avant les mesures de réflexion, un réglage oculaire de la position des faisceaux sur un écran dépoli placé au niveau de la photocathode.

Enfin, comme pour tout détecteur, quand il s'agit de faire des mesures quantitatives, il faut s'assurer de la linéarité de la réponse dans la zone de travail. Nous avons tracé sur la figure I.5.a la courbe $\text{Log}(\text{signal}) = f[\text{Log}(\text{flux lumineux})]$ obtenue à l'aide d'un seul atténuateur utilisé plusieurs fois avec des flux lumineux différents : l'écart par rapport à la linéarité n'apparaît pas jusqu'à 2 μA . A 20 μA , bien que ne ressortant pas sur une figure aussi réduite, il est de quelques pour-cent dans le sens d'une augmentation trop rapide de la réponse, et non pas dans celui d'une saturation. Pour analyser cet effet, nous avons superposé à un faisceau 13 Hz constant un signal lumineux continu (non détecté puisqu'on utilise un amplificateur synchrone (cf.ci-dessus)). La courbe b de la figure I.5 représente les variations de la réponse du photomultiplicateur au signal constant 13 Hz en fonction de l'amplitude du signal continu. On observe que la réponse est multipliée par 5 environ lorsqu'on fait passer le point de fonctionnement de 0 à 400 μA . (Au-delà de 400 μA , le signal décroît de nouveau, traduisant ainsi l'apparition du phénomène classique de saturation). Bien qu'avec des amplitudes différentes, cet effet existe sur tous les photomultiplicateurs dont nous disposons ; il est possible qu'il provienne du renforcement du potentiel des premières dynodes résultant de l'augmentation du débit du pont entre la dernière dynode et l'anode (le débit moyen du pont est de 1,5 mA). Cette surlinéarité explique l'apparition du faisceau fantôme (cf. § I.1.a.) dans des mesures qu'il vient considérablement perturber.

- Cellule au sulfure de plomb (PbS)

Ce détecteur photorésistif est normalement destiné à couvrir une gamme allant de 1 μ à 3 μ .

On sait que les détecteurs infrarouges photorésistifs ont un important bruit de fond. Dans notre cas (cellule Perkin-Elmer), ce bruit n'était pas un inconvénient majeur (bien que la cellule ne soit pas refroidie) grâce à l'amplification synchrone.

En revanche, la réponse de ce détecteur ne présente pratiquement aucune zone de linéarité convenable, et surtout son inhomogénéité est catastrophique. Malgré les faibles dimensions du cristal actif (0,2 x 2 mm), nous avons observé en déplaçant le point de focalisation du faisceau, non seulement des variations importantes ($\approx 50\%$) de la sensibilité; mais, ce qui était moins prévisible, une évolution de la courbe de réponse spectrale. Ce comportement est gênant dans la mesure où, lorsqu'on étudie des échantillons épais (quelques millimètres), il y a toujours un faible décalage entre les points de focalisation avec et sans l'échantillon. Pour éliminer cet effet, il faut défocaliser le faisceau au niveau du cristal actif; la perte de sensibilité est alors telle qu'elle nous a fait renoncer à l'emploi de ce type de détecteur pour des mesures quantitatives.

Une autre caractéristique de cette cellule, qui suffirait à elle seule à condamner son utilisation, est sa très grande sensibilité aux variations de température. Expérimentalement, nous avons pu l'employer comme thermomètre de précision, pour enregistrer les fluctuations de la climatisation en température du laboratoire : $1/10^\circ$ engendrant plus de 0,3 % de variation du gain.

- Les thermocouples

Nous avons finalement utilisé, au-dessus de $1\ \mu$, un thermocouple Perkin-Elmer, avec fenêtre en KBr, normalement fourni pour travailler de $2\ \mu$ à $25\ \mu$.

Sa sensibilité, évidemment faible, est compensée par un bruit de fond inférieur à celui de l'électronique. De plus, il n'y a aucun problème d'homogénéité et de linéarité. Enfin, le thermocouple est celui des trois détecteurs qui a la meilleure stabilité; là encore, la limitation proviendrait plutôt de l'électronique.

- L'amplification

Nous avons utilisé l'amplificateur synchrone Perkin-Elmer (modèle 107) dont nous ne décrivons pas ici les caractéristiques. Signalons seulement que nous avons fait des essais avec des amplificateurs synchrones plus modernes

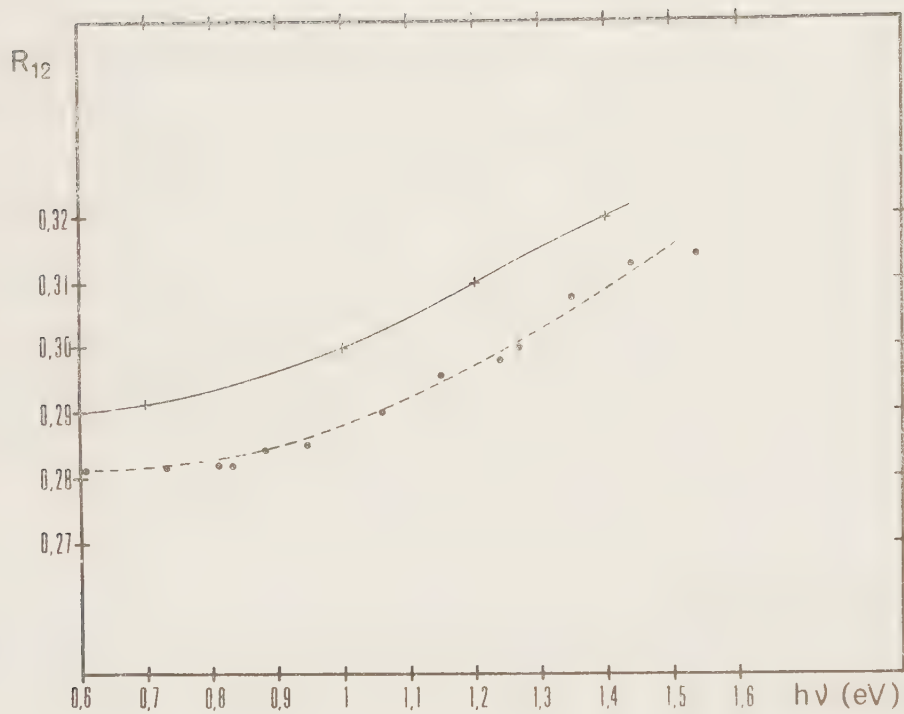


Figure I.6 - Variation en fonction de $h\nu$ du coefficient de réflexion R_{12} de GaAs à 296°K

● : valeurs mesurées

+ : valeurs calculées à partir de l'indice ⁽²³⁾

La courbe en pointillés représente la loi empirique :

$$R_{12} = 0,28 + 0,044 (h\nu - 0,6)^2$$

(P.A.R. et Brookdeal) et que les résultats ne se sont pas avérés meilleurs en ce qui concerne la stabilité.

I.2.d. Les échantillons

Nos analyses ont porté sur des monocristaux de GaAs, préparés par les méthodes de Czochralski et de Bridgmann, de diverses provenances :

- Institut Battelle (Genève)
- R.T.C. (Caen)
- Métallurgie Hoboken
- Monsanto
- Atlantique Française.

Les surfaces ont été préparées par polissage au diamant ($3\ \mu$, $1\ \mu$ et $1/10\ \mu$). Nous n'avons pas pratiqué d'attaques chimiques pour éviter d'altérer le coefficient de réflexion. On obtient, par cette méthode, des échantillons d'épaisseur allant de $50\ \mu$ environ à quelques millimètres.

Une étude de l'homogénéité des plaquettes a été effectuée à l'aide d'un microscope placé à la sortie du monochromateur ; cet appareil (Perkin-Elmer) permet de faire des mesures de transmission avec une résolution de $100\ \mu \times 100\ \mu$ environ. Il est apparu, sur de nombreux échantillons, d'importantes inhomogénéités liées aux procédés de fabrication : les matériaux Bridgmann étant, dans l'ensemble, plus homogènes que les matériaux Czochralski (²²).

I.3. MODE OPERATOIRE

I.3.a. Etude du coefficient de réflexion

Nous avons, dans un premier temps, étudié l'évolution du coefficient de réflexion de GaAs entre 0,6 eV et 1,5 eV sur des échantillons ayant une face dépolie.

On observe, sur la figure I.6, que l'augmentation de R_{12} est importante au voisinage du seuil : elle traduit la variation de l'indice du matériau dans cette zone. Nous avons également porté, sur cette figure, les valeurs de

$R_{12}(h\nu)$ calculées à partir des mesures d'indice faites par Marple ⁽²³⁾ ; l'accord entre les deux courbes est bon à une translation verticale près. Nous avons d'ailleurs constaté des variations importantes de R_{12} d'un échantillon à l'autre. Cet effet semble imputable pour l'essentiel à des différences d'états de surface entre les échantillons. L'allure des courbes $R_{12}(h\nu)$ restant sensiblement la même, nous avons admis, pour tous les échantillons, une variation identique de R_{12} en fonction de $h\nu$.

Pour pouvoir en tenir compte dans les calculs numériques, nous avons représenté la courbe $R_{12}(h\nu)$, entre 0,6 eV et 1,5 eV, par une expression analytique de la forme :

$$R_{12} = R_0 + \alpha(h\nu - \beta)^2$$

avec $\alpha = 0,044$; β est égal à 0,6 eV à la température ambiante.

A cause de l'élargissement du gap aux basses températures, nous prendrons $\beta = 0,7$ eV à 4°K, et nous supposons que α reste inchangé. Les mesures fines de réflexion à 4°K sont en effet délicates, et l'incertitude qui résulterait des écarts de positionnement de l'échantillon serait vraisemblablement supérieure à l'erreur que l'on commet en supposant α constant.

Le coefficient R_0 dépend de l'échantillon et varie entre 0,27 et 0,30. Sa détermination se fait en même temps que la mesure de transmission, donc sur un échantillon ayant deux faces polies. Nous avons, en général, effectué deux mesures pour chaque échantillon :

- l'une à 1,2 eV en mesurant R et T d'où on déduit R_{12} (1,2 eV),
- l'autre à 1,5 eV, T est alors nul, on mesure directement R_{12} (1,5 eV).

A partir de ces deux valeurs, on calcule R_0 avec une précision d'environ 1 % si bien que l'incertitude sur R_{12} est de l'ordre de 1 % à toutes les énergies.

I.3.b. Mesures de transmission

Le mode opératoire diffère suivant l'ordre de grandeurs des coefficients d'absorption que l'on veut étudier.

- Mesure des forts coefficients d'absorption

Comme nous le verrons, c'est le cas des queues de bandes et de l'absorption excitonique qui occupent toutes deux des intervalles d'énergie assez étroits tombant dans le domaine de réponse spectrale du photomultiplicateur. Dans ces conditions, on réalise d'abord une mesure de la transmission en un point fixe avec une grande précision (moyenne de plusieurs mesures), puis on enregistre successivement les spectres avec et sans échantillon. Pour chacun d'eux on contrôle le gain du photomultiplicateur en début et en fin d'enregistrement. S'il y a une différence (toujours faible), on effectue une correction des mesures par interpolation linéaire : elle se justifie par la lenteur des fluctuations observées.

Le calcul de K à partir de ces enregistrements, de la loi $R_{12}(h\nu)$, et en tenant compte des corrections, est programmé sur ordinateur.

- Mesure des faibles coefficients d'absorption

Compte tenu du très large domaine spectral que l'on doit couvrir et des impératifs de précision, il devient impossible de réaliser des enregistrements comme précédemment. Nous avons donc adopté un processus point par point : mesure avec et sans échantillon pour chaque énergie. A basse température, cette opération est réalisable grâce à la mobilité de l'échantillon dans le cryostat.

Ce mode opératoire présente deux avantages :

- on s'affranchit de toutes les fluctuations de gain. La précision repose alors sur la reproductibilité du positionnement de l'échantillon ; nous avons vérifié qu'elle n'induit pas d'erreur supérieure à 0,2 %,
- on peut également, pour chaque énergie, régler le gain à une valeur maximale, et surtout employer des atténuateurs pour rendre les intensités avec et sans échantillon voisines, ce qui permet d'importants décalages du zéro.

La stabilité du signal sur la durée nécessaire à une mesure est d'environ 0,2 %. La reproductibilité du positionnement étant du même ordre, on peut estimer que la précision sur T est de 0,5 % (dans les conditions de travail les plus fines, des variations inférieures peuvent être décelées), ce chiffre restant valable à basse température. Il faut également noter que l'emploi des atténuateurs rend cette incertitude relative indépendante de la valeur absolue de T.

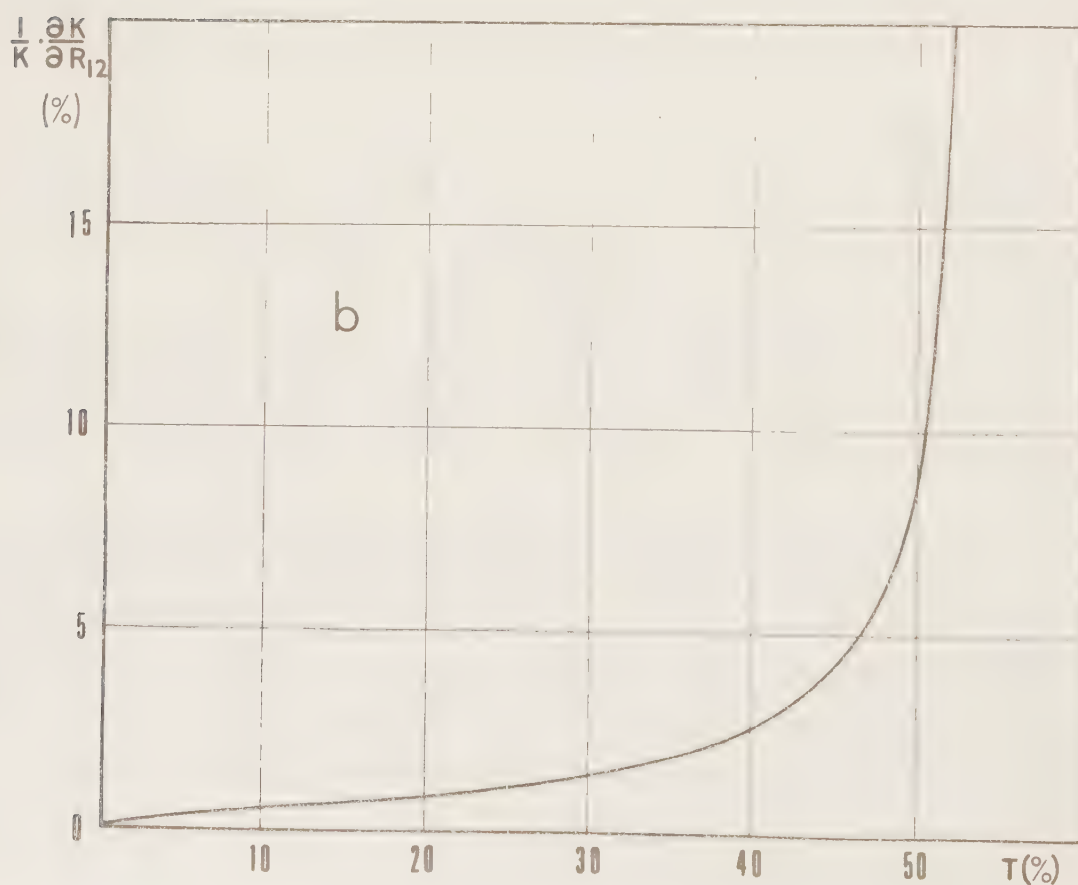
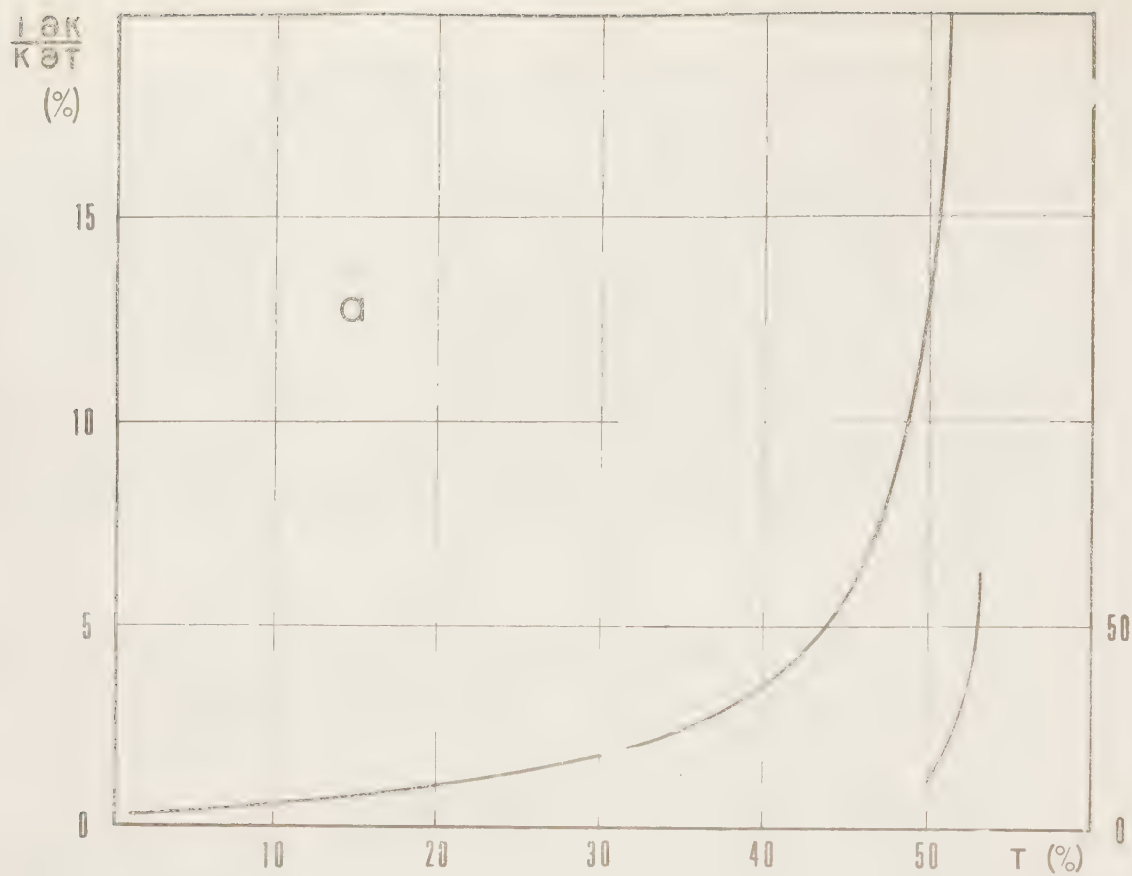


Figure I.7 - Abaque de détermination des incertitudes : erreur relative sur le coefficient d'absorption K correspondant à des incertitudes de 1 % sur T (a), et sur R_{12} (b), en fonction de la transmission T .

I.3.c. Performances : Sensibilité, précision sur K.

Compte tenu de la complexité de la formule (I.1), nous avons réalisé les calculs d'erreur sur ordinateur. La figure I.7 représente les courbes $\frac{1}{K} \frac{\delta K}{\delta R_{12}}$ et $\frac{1}{K} \frac{\delta K}{\delta T}$ en fonction de la transmission pour $R_{12} = 0,30$. Il est intéressant de séparer ces deux quantités parce que $\frac{\delta K}{\delta R_{12}}$ conduit à une erreur systématique, alors que $\frac{\delta K}{\delta T}$ engendre une dispersion des points sur les courbes $K(h\nu)$ d'un même échantillon.

A titre d'exemple d'utilisation de ces courbes, avec un échantillon de 1 cm d'épaisseur, nous trouvons autour de $T = 52 \%$ ($K = 3.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) :

$$\frac{1}{K} \frac{\delta K}{\delta R_{12}} \simeq 0,20$$

et
$$\frac{1}{K} \frac{\delta K}{\delta T} \simeq 0,30$$

soit avec : $\Delta R_{12} = 1 \%$ et $\Delta T = 0,5 \%$

$$\frac{\Delta K}{K} \text{ Total} = 35 \% \quad \text{et} \quad \Delta K \simeq 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

Cependant, si on s'intéresse uniquement à la forme de la courbe :

$$\frac{\Delta K}{K} = 15 \% \quad \text{et} \quad \Delta K \simeq 4.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

Finalement, du côté des faibles absorptions, on pourra détecter des variations de quelques 10^{-3} cm^{-1} dans les meilleures conditions (1 cm constitue un maximum pour l'épaisseur de l'échantillon). Nous verrons, lors de l'exposé des résultats expérimentaux, que la dispersion des points sur les courbes confirme ces estimations de l'incertitude.

CHAPITRE II

ABSORPTION DUE AUX PORTEURS LIBRES

Par définition, un semi-conducteur contient des porteurs de charge libres, c'est-à-dire susceptibles de se mouvoir dans le solide. En présence d'un champ électromagnétique, de tels porteurs peuvent donc se mettre en mouvement. Cependant, la théorie classique de la dispersion des rayonnements électromagnétiques par des particules chargées montre que, pour qu'il y ait une absorption d'énergie, il doit exister une force de rappel ou de frottement. La théorie quantique conduit à une conclusion similaire ; elle ne fait que traduire l'impossibilité de satisfaire à la fois les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion dans une interaction entre deux particules de masses aussi différentes que celles du photon et de l'électron.

Mais dans un solide, ces forces de frottement existent dans la mesure où le réseau idéal est perturbé par les phonons et les défauts ; on doit donc s'attendre à une absorption par les porteurs libres.

L'étude théorique de ce mécanisme d'absorption ne peut être menée à son terme d'une manière rigoureuse, faute de connaître suffisamment bien, d'une part, les formes des bandes qui traduisent l'action du potentiel périodique des ions sur les porteurs libres, d'autre part les termes de couplage entre ces porteurs et les défauts du réseau. On doit alors faire appel à une analyse semi-empirique.

Dans ce chapitre, nous étudions de cette manière l'absorption due aux porteurs libres dans GaAs de type n, en portant plus spécialement notre attention sur le domaine des courtes longueurs d'onde. Un grand nombre de résultats expérimentaux existent dans la littérature ; nous n'avons donc pas repris une étude expérimentale complète. Nos mesures ont été limitées aux énergies

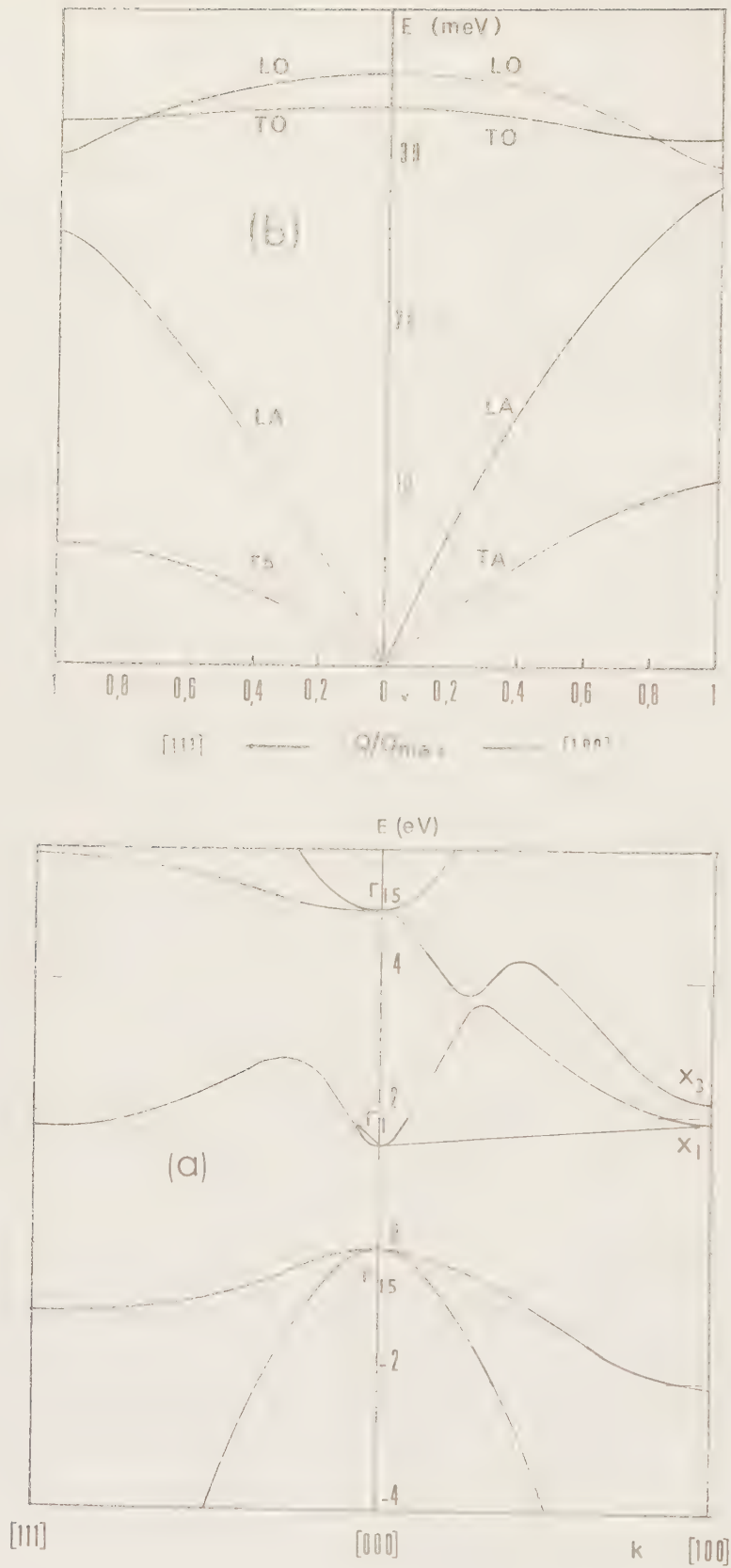


Figure II.1 - Schémas de bande de GaAs

a) électrons d'après ⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾

b) phonons d'après ⁽²⁶⁾

supérieures à 0,6 eV, région pour laquelle on avait peu d'informations, en particulier en ce qui concerne les couplages entre les électrons libres et les phonons.

II.1. CONTRIBUTIONS DES TRANSITIONS INTRAVALLEES ET INTERVALLEES

La figure II.1.a. représente la structure des bandes de GaAs. Sur un tel schéma, les transitions responsables de l'absorption par les porteurs libres sont représentées par des flèches partant des états d'énergie occupés en bas de la bande de conduction et aboutissant sur des points quelconques de cette bande. Ces transitions nécessitent donc l'apport simultané à l'électron d'une quantité d'énergie $h\nu$, fournie par le photon, et d'une quasi-impulsion $\hbar k$; cette dernière quantité doit être cédée par le réseau, sous la forme d'un phonon, ou par l'interaction avec un défaut.

On constate, sur la figure II.1.a., que la bande de conduction de GaAs comporte deux minimums, situés aux points $\Gamma_1(000)$ et $X_1(100)$, séparés par une différence d'énergie que nous appellerons ΔE (de l'ordre de 0,4 eV cf. § II.1.b.). Pour $h\nu < \Delta E$, les seules transitions possibles aboutissent dans la vallée entourant le point (000) : ce sont les transitions intravallées. Pour $h\nu > \Delta E$, d'autres transitions deviennent possibles ; elles font passer l'électron de la vallée (000) à la vallée entourant (100) : on les appelle les transitions intervallées.

Nous allons analyser séparément ces deux mécanismes afin de préciser leurs importances respectives pour $h\nu > 0,6$ eV.

II.1.a. Transitions intravallées

En première approximation, on peut utiliser la théorie classique de la dispersion, dans laquelle on introduit la masse effective des électrons ainsi que leur mobilité. Le coefficient d'absorption est alors donné par ⁽²⁷⁾ :

$$K = \frac{e^3}{4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n} \cdot \frac{N}{m_e^* \cdot \mu_e} \cdot \lambda^2 \quad (\text{II.1})$$

./.

Bien que classique, cette formule tient compte de l'action du réseau périodique par l'intermédiaire de la masse effective des porteurs m_e^* ; de même, leur mobilité μ_e représente le terme d'amortissement sans lequel il n'y aurait pas d'absorption (si $\mu_e \rightarrow \infty$, $K \rightarrow 0$). A titre d'exemple, cette formule fournit, pour $N = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, et $\mu_e = 3000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$:

$$K = 4 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 2 \text{ } \mu(\text{h} \nu \geq 0,6 \text{ eV})$$

On peut s'attendre à ce que cette théorie classique ne soit applicable que lorsque le quantum d'énergie $h\nu$ est très petit devant les autres énergies mises en jeu dans le système (essentiellement kT pour ce problème) c'est-à-dire du côté des grandes longueurs d'onde. Des mesures de Spitzer et Whelan (¹⁴), il ressort qu'au-dessous de $30 \text{ } \mu$, la loi en λ^2 ne s'applique plus pour GaAs (n) ; au-delà de cette valeur, les mesures sont rendues délicates à cause des bandes de vibration intrinsèque du réseau.

Haga et Kimura (²⁸) ont élaboré une théorie quantique, basée sur la méthode des perturbations des systèmes dégénérés. Pour $h\nu \ll kT$, cette théorie redonne bien une loi en λ^2 ; par contre, en dehors de cette approximation, le coefficient d'absorption K peut se mettre sous la forme d'une somme :

$$K = K_{ac} + K_{opt} + K_{imp}$$

les termes K_{ac} , K_{opt} , K_{imp} représentent respectivement l'absorption résultant de l'interaction avec : les phonons acoustiques, les phonons optiques et les impuretés ionisées. Leurs expressions complètes sont complexes ; cependant, si on se limite à $\lambda < 30 \text{ } \mu$, on peut en donner des formes analytiques approximatives (²⁹) :

$$\begin{aligned} K_{ac} &\propto A \lambda^2 \\ K_{op} &\propto B \lambda^{2,4} \\ K_{imp} &\propto C \lambda^{3,3} \end{aligned}$$

Le coefficient C est proportionnel au nombre d'impuretés ionisées par unité de volume ; les coefficients A et B dépendent de la distribution de Fermi des électrons dans la bande de conduction, et ne sont donc pas a priori proportionnels au nombre d'électrons libres. Une telle loi concorde bien avec les résultats expérimentaux (¹⁴). Vakulenko (³⁰) a déterminé empiriquement les coefficients A , B , C pour un échantillon contenant $4,5 \cdot 10^{17}$ électrons libres/ cm^3 , soit (avec K en cm^{-1}

et λ en μ) :

$$A = 10^{-2}, \quad B = 3,8 \cdot 10^{-2}, \quad \text{et} \quad C = 4 \cdot 10^{-3}$$

Afin d'utiliser ces valeurs dans une formulation générale, nous allons montrer, par un calcul simple, que dans la zone qui nous intéresse, c'est-à-dire au-dessus de 0,6 eV, les coefficients A, B, C varient proportionnellement au nombre de porteurs.

Quel que soit le mécanisme mis en jeu, le coefficient d'absorption à l'énergie $h\nu$ se met sous la forme :

$$K = P(E) \cdot \int_0^{\infty} D(E) \cdot f(E) \cdot D(E + h\nu) \cdot [1 - f(E + h\nu)] dE$$

$D(E)$: densité des états dans la bande de conduction,

$f(E)$: fonction de Fermi,

$P(E)$: probabilité de transition d'un électron de l'état E vers l'état $(E + h\nu)$ (on néglige ici l'énergie du phonon puisque $h\nu > 0,6$ eV) ; elle varie lentement avec E ⁽²⁸⁾.

Pour $h\nu > 0,6$ eV, le terme $[1 - f(E + h\nu)]$ peut être pris égal à 1, $(E + h\nu)$ étant très grand devant l'énergie de Fermi E_F . D'autre part, la fonction $D(E + h\nu)$ varie beaucoup plus lentement que la fonction $D(E)f(E)$ représentant la densité des états initiaux. Finalement, en supposant $P(E)$ et $D(E + h\nu)$ constants dans tout le domaine d'intégration, qui se réduit à $[0, E_F + 5kT]$ si on néglige les états occupés au-dessus de $(E_F + 5kT)$, on obtient :

$$K = \text{Cste.} \int D(E)f(E)dE$$

soit : $K = \text{Cste.} N$

Cette approximation sera d'autant meilleure que E_F , c'est-à-dire N , sera petit, et T faible. Numériquement, dans l'hypothèse des bandes paraboliques, pour $N = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, on trouve $E_F \simeq 0,15$ eV et $(E_F + 5kT) \simeq 0,25$ eV à l'ambiante, d'où il ressort que nos approximations sont justifiées jusqu'à des valeurs de N de quelques 10^{18} cm^{-3} ; au-delà, on ne pourra plus considérer que K varie proportionnellement au nombre de porteurs N .

Finalement, nous pouvons, en utilisant les valeurs empiriques fournies par Vakulenko, déterminer quantitativement, et quel que soit le dopage

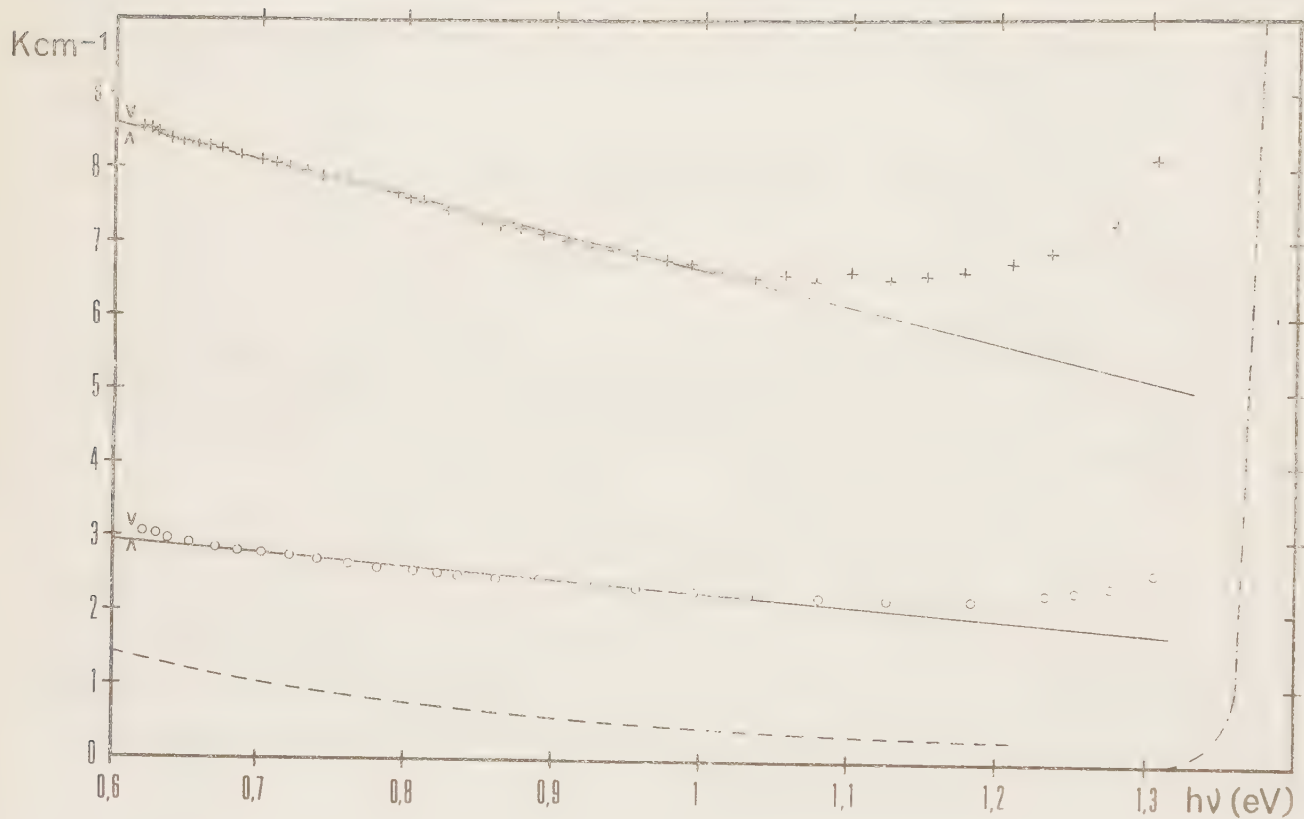


Figure II.2 - Absorption par les porteurs libres dans un échantillon dopé Te, avec $N = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

+ : 296°K

o : 4°K

— — — : courbe calculée d'après l'expression II.2

- - - - - : extrapolation des transitions bande à bande

des échantillons, l'absorption due aux transitions intravallées dans le domaine des énergies supérieures à 0,6 eV ($\lambda < 2\mu$) sous la forme :

$$K = 2,2 \cdot 10^{-20} N \lambda^2 + 8,5 \cdot 10^{-20} N \lambda^{2,4} + 0,89 \cdot 10^{-20} N \lambda^{3,3} \quad (\text{II.2})$$

avec N en cm^{-3} , λ en μ et K en cm^{-1} .

Nous avons tracé sur la figure II.2 la courbe $K(h\nu)$ fournie par l'expression précédente pour $N = 2,5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ à la température ambiante ; sur cette figure, se trouve également la courbe expérimentale obtenue pour un matériau de même nombre de porteurs. On constate immédiatement que les transitions intravallées ne jouent qu'un rôle relativement faible dans l'absorption effectivement mesurée au-dessus de 0,6 eV si bien que pour interpréter cette absorption, il est nécessaire de faire appel au mécanisme des transitions intervallées.

II.1.b. Transitions intervallées

Les transitions intervallées, qui font passer des électrons de la vallée Γ_1 vers le minimum X_1 (cf. figure II.1.a), dépendent évidemment considérablement de la forme des bandes et, en particulier, de la séparation E entre les points Γ_1 et X_1 .

A partir des propriétés de transport de GaAs, Ehrenreich ⁽³¹⁾ trouve que ΔE est égal à 0,36 eV ; des mesures optiques plus récentes ⁽¹⁵⁾ fournissent 0,43 eV. Bien que pendant longtemps la première valeur ait été plus couramment employée, nous retiendrons la seconde ; les mesures optiques, parce que plus directes, semblent en effet mieux adaptées à la détermination de ΔE .

Deux mécanismes peuvent être envisagés : l'électron passe directement de Γ_1 à X_1 (transitions directes), ou effectue cette transition via un niveau intermédiaire Γ_{15} ou X_3 évidemment métastable (transitions indirectes). L'analyse théorique ⁽²⁰⁾ conduit à des formes de courbes d'absorption différentes suivant que l'on considère des transitions directes ou indirectes ; mais, compte tenu des paramètres indéterminés qu'elle contient, elle ne permet pas de fixer les rôles respectifs de chaque processus.

Les mesures d'absorption optique entre 5μ et 2μ ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ montrent clairement l'existence d'un seuil situé autour de 0,4 eV[⊙]. L'étude de la forme ./.

⊙ Balslev ⁽¹⁵⁾ trouve en outre un léger seuil situé autour de 0,78 eV et correspondant aux transitions Γ_1 vers X_3 .

des courbes d'absorption au-dessus de 0,4 eV (en particulier le fait qu'elle ne présente qu'une décroissance lente du côté des hautes énergies), permet de conclure que les processus indirects doivent être prépondérants dans GaAs sans qu'il soit possible d'expliquer théoriquement ce résultat.

Nos mesures, effectuées au-dessus de 0,6 eV, et dont la figure II.2 donne un exemple, se raccordent bien à celles faites, au-dessous de cette valeur, par Balslev (¹⁵). Nous pouvons donc conclure qu'il s'agit bien, pour l'essentiel, de l'absorption provoquée par les transitions intervalles indirectes, le rôle des transitions intravallées ayant été déterminé précédemment.

II.2. ETUDE DES CONTRIBUTIONS DES DIVERS MODES DE PHONONS

Ayant précisé les contributions des transitions intravallées et celles des transitions intervalles pour les mécanismes directs et indirects, il reste à déterminer les rôles respectifs joués par les divers modes de phonons. Pour cela, nous avons étudié les variations du coefficient d'absorption avec la température qui, comme le montre la figure II.2, sont importantes.

II.2.a. Etude théorique : modèle simplifié

Dans la théorie de Haga et Kimura (²⁰), les variations de K avec la température ne ressortent pas directement de l'expression de $K(h\nu)$.

Nous avons recherché un modèle simplifié susceptible de se prêter à une vérification expérimentale directe, en nous intéressant à la variation avec la température du coefficient K pour une énergie fixe $h\nu$.

Si nous représentons les densités d'états dans les vallées Γ_1 et X_1 respectivement par les fonctions $D_1(E)$ et $D_2(E)$, le coefficient d'absorption K correspondant à une énergie $h\nu$ s'écrit :

$$K_{\pm} = F(h\nu) \cdot P_{\pm} \int_{E_0}^{\infty} D_1(E) \cdot f(E) \cdot D_2(E+h\nu) \cdot [1-f(E+h\nu)] dE$$

$P_{\pm}$: probabilité d'absorber (+) ou d'émettre (-) un phonon qui s'écrit (²⁷) :

$$P_+ = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu_q}{kT}\right) - 1}, \text{ et } P_- = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_q}{kT}\right)}$$

avec $h\nu_q$: énergie du phonon considéré.

La borne inférieure de l'intégration E_0 doit être prise égale à $(\Delta E - h\nu)$ si $\Delta E > h\nu$, et à zéro si $\Delta E \leq h\nu$. (Nous avons encore une fois négligé l'énergie des phonons devant celle des photons).

Dans l'expression de K , la température intervient normalement par l'intermédiaire de $P_{\pm}$ et de $f(E)$. Cependant, dans le cas que nous envisageons plus particulièrement ($h\nu > 0,6$ eV), l'intégration se simplifie considérablement ; en effet, $f(E + h\nu)$ est pratiquement nul, et E_0 est égal à zéro. Enfin, la fonction $D_2(E + h\nu)$ varie lentement par rapport à $D_1(E)$; nous l'admettrons constante, en première approximation, dans tout le domaine d'intégration utile, qui s'étend de $E = 0$ à $E = (E_F + 5kT)$ environ (au-delà de $(E + 5kT)$ on peut considérer que le nombre d'états occupés est nul). L'intégrale devient alors :

$$\int_0^{\infty} D_1(E) \cdot f(E) \cdot dE$$

c'est-à-dire, à une constante près, le nombre de porteurs dans la bande de conduction. Il faut aussi remarquer que, pour des matériaux dopés à plus de quelques 10^{17} cm^{-3} , E_F dépend peu de la température, ce qui améliore la validité de nos approximations.

L'expression du coefficient d'absorption se réduit finalement à :

$$K_{\pm} \simeq N \cdot P_{\pm}$$

Le coefficient total K s'écrit :

$$K = K_+ + K_- \simeq N \cdot \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu_q}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_q}{kT}\right)} \right]$$

soit :

$$K \simeq N \cdot \left[\frac{2}{\exp\left(\frac{h\nu_q}{kT}\right) - 1} + 1 \right]$$

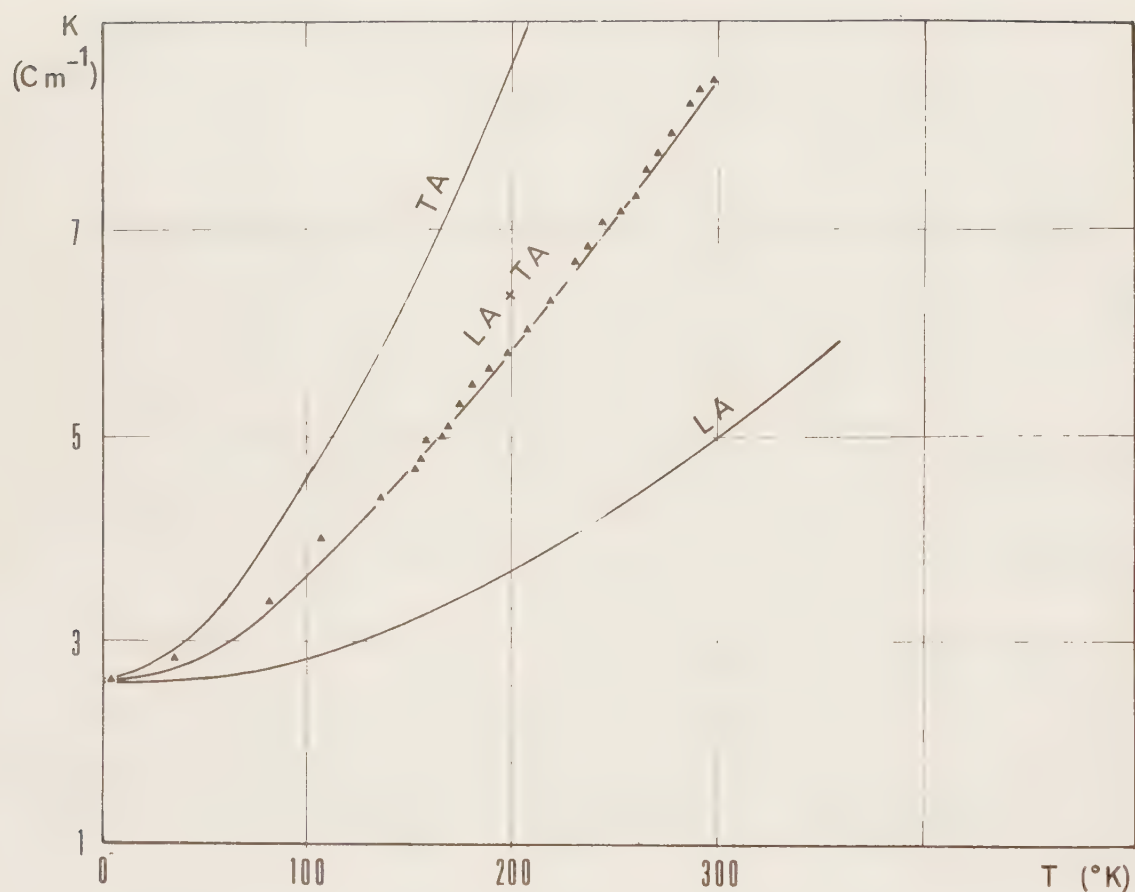


Figure II.3 - Variation avec la température de l'absorption associée aux transitions intervalles pour $\lambda = 2\mu$ et $N = 2.5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$

▲ points expérimentaux

Les courbes TA, LA et TA + LA représentent les variations théoriques correspondant respectivement aux phonons TA seuls, LA seuls et à un mélange de 45 % TA et 55 % LA.

Dans le cas général, il faut envisager l'existence de plusieurs modes de phonons ; K s'obtient alors par une sommation sur q_i , soit :

$$K = N \cdot \sum_i A_i \left[\frac{2}{\exp \frac{h\nu_{q_i}}{kT} - 1} + 1 \right]$$

En toute rigueur, il faudrait aussi introduire un terme de diffusion sur les impuretés, mais ce terme ne doit pas dépendre de la température.

D'après le schéma de bandes des phonons de GaAs (cf. figure II.1.b), il apparaît qu'à la limite (100) de la première zone de Brillouin, on peut considérer seulement deux énergies de phonons :

$$h\nu_{TA} \simeq 11 \text{ meV}$$

et

$$h\nu_{LA} \simeq h\nu_{LO} \simeq h\nu_{TO} \simeq 30 \text{ meV}$$

Comme dans l'expression précédente, seule intervient l'énergie $h\nu_q$ du mode q , la sommation se limitera à deux termes.

Dans ces conditions, nous allons voir que cette loi se prête à une vérification expérimentale directe.

II.2.b. Etude expérimentale, discussion

Nous avons tracé, sur la figure II.3, les variations du coefficient d'absorption en fonction de la température entre 4°K et 300°K pour $h\nu = 0,6 \text{ eV}$; l'échantillon étudié est un matériau dopé tellure avec $N = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Nous avons porté sur la même figure les courbes $K(T)$ correspondant à des diffusions par chaque type de phonons. Les seuls paramètres ajustables sont A_1 et A_2 ; ils ont été déterminés à partir de la valeur de K mesurée à 4°K qui diffère très peu de celle extrapolée à 0°K.

On constate immédiatement qu'un seul type de diffusion ne suffit pas à interpréter valablement la courbe expérimentale. Par contre, on obtient un bon accord entre la courbe théorique et la courbe expérimentale en prenant une

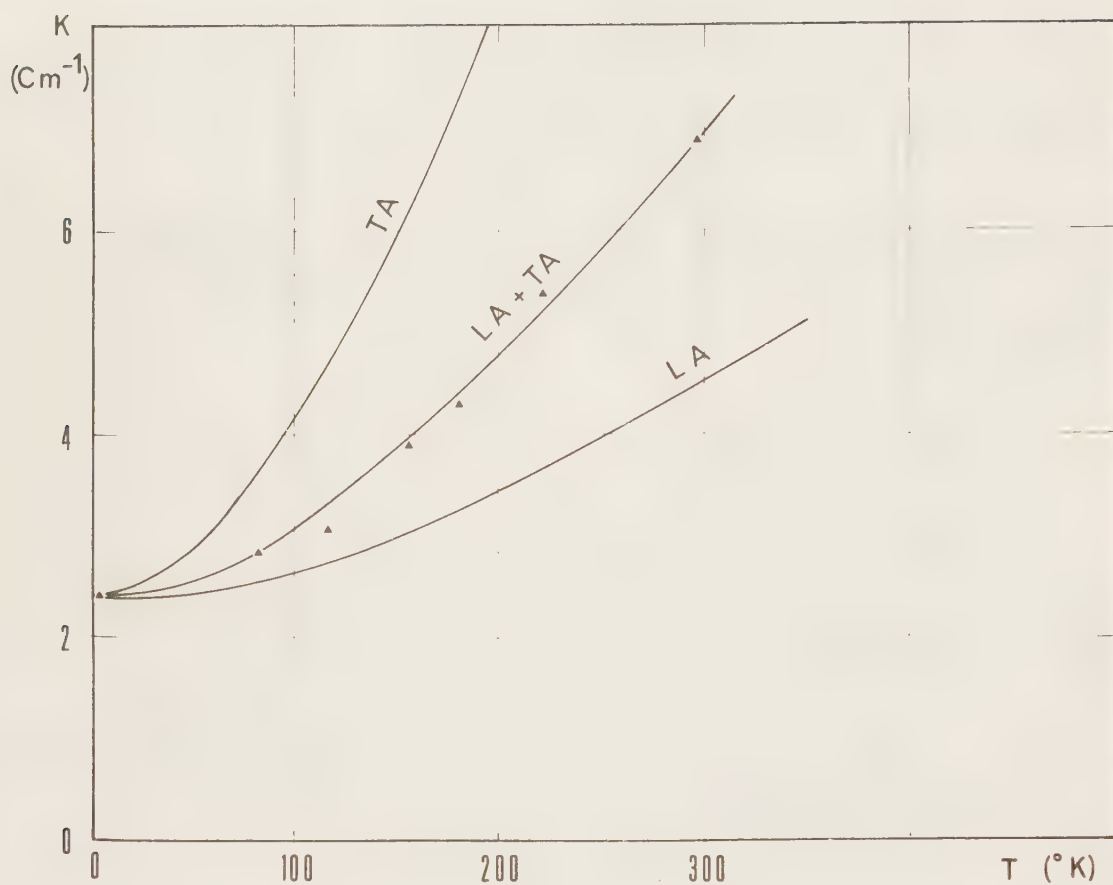


Figure II.4 - Variation avec la température de l'absorption associée aux transitions intervalles pour $\lambda = 1\mu$, et $N = 2,5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$

▲ points expérimentaux

Les contributions sont alors :

- 70 % pour LA
- 30 % pour TA.

contribution de 55 % des phonons de 30 meV, et de 45 % pour les phonons de 11 meV. Cet accord justifie à posteriori l'hypothèse que nous avons faite en négligeant les diffusions sur les impuretés.

Nous avons effectué de nouveau la même analyse à 1,20 eV ; dans ce cas, comme le montre la figure II.4, nous obtenons des contributions de 70 % et 30 % pour les deux types de phonons. Il faut noter, qu'à cette longueur d'onde, l'accord entre les courbes expérimentale et théorique est moins bon que précédemment, ce qui s'explique par la superposition d'un autre type d'absorption qui sera étudié plus loin (cf. Chapitre IV).

Les phonons de 30 meV regroupent les bandes optiques : LO et TO et la bande acoustique LA. Pour des valeurs de q voisines de la limite (100) de la zone de Brillouin, on montre que les phonons optiques sont peu couplés avec les électrons (²⁰) ; dans ces conditions, on peut admettre en première approximation que la contribution que nous attribuons aux phonons de 30 meV est uniquement celle des phonons LA. La différence de comportement qui apparaît entre les phonons LA et TA, montre que le potentiel de déformation des bandes n'est pas le même pour les modes longitudinaux et transversaux. Une telle conclusion paraît physiquement logique, bien que souvent on utilise une valeur unique du potentiel de déformation.

II.3. RECHERCHE D'UNE METHODE EMPIRIQUE POUR LE CALCUL DE L'ABSORPTION DUE AUX PORTEURS LIBRES

Dans la suite de ce travail, il sera nécessaire de retrancher, de l'absorption mesurée, la contribution des porteurs libres. Pour cela, nous avons cherché à mettre celle-ci sous une forme mathématique simple.

On constate sur la figure II.2 qu'aussi bien à l'ambiante qu'à 4°K, il est possible de représenter avec une bonne précision la courbe expérimentale entre 0,6 et 1 eV environ par une droite. Cette représentation n'implique évidemment aucune conséquence d'ordre physique, elle constitue simplement une approximation valable dans un domaine étroit.

Si on tient compte de la proportionnalité de K avec N que l'on a démontré précédemment, on obtient à 296°K :

$$K_{\text{cm}^{-1}} = (4,6 - 2 \text{ } h\nu_{\text{eV}}) \frac{N_{\text{cm}^{-3}}}{10^{18}}$$

et à 4°K :

$$K_{\text{cm}^{-1}} = (1,6 - 0,7 \text{ } h\nu_{\text{eV}}) \frac{N_{\text{cm}^{-3}}}{10^{18}}$$

Nous extrapolerons ces formes linéaires, vérifiées entre 0,6 et 1 eV, au-delà de 1 eV, domaine dans lequel il n'est plus possible de mesurer l'absorption due aux porteurs libres.

Pour les températures intermédiaires, de 4°K à 296°K, nous utiliserons la courbe de la figure II.4 pour déterminer la valeur de l'absorption à 0,6 eV. De plus, nous supposerons une variation linéaire de la pente de $K(h\nu)$ entre 296°K et 4°K.

A l'aide de ces expressions empiriques, et de ces hypothèses, nous pourrons calculer la contribution des porteurs libres à l'absorption totale, quel que soit l'échantillon, entre 0,6 et 1,5 eV.

CONCLUSION

Nous avons montré que dans l'absorption due aux porteurs libres, au-dessus de 0,6 eV, la contribution principale ne provient pas des transitions intravallées, mais des transitions intervallées. Pour ces dernières, nous avons déterminé théoriquement la forme de la variation du coefficient d'absorption avec la température. L'étude expérimentale, qui confirme les approximations que nous avons dû faire, a permis de préciser les contributions respectives des phonons acoustiques longitudinaux et transversaux.

Enfin, nous donnons une méthode empirique permettant le calcul simple de l'absorption due aux porteurs libres sur tous les échantillons de type n au-delà de 0,6 eV.

CHAPITRE III

ABSORPTION EXCITONIQUE

Après avoir étudié l'absorption provoquée par les transitions à l'intérieur de la bande de conduction des quelques électrons libres qui s'y trouvent, nous allons envisager un autre mécanisme intrinsèque : les transitions de la bande de valence vers la bande de conduction.

Au-dessus d'une énergie qualifiée de seuil intrinsèque, les photons peuvent porter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans un semi-conducteur à gap direct, ce transfert ne nécessite pas l'absorption ou l'émission de phonons. Cette propriété est primordiale : elle implique une très forte probabilité de transitions qui conduit à des coefficients d'absorption très élevés. Elle explique les seuils abrupts relevés sur ces matériaux ainsi que l'absence presque totale de variations avec la température de cette absorption.

Nous nous sommes intéressé à la zone située immédiatement au voisinage du seuil intrinsèque, parce qu'elle permet la mise en évidence et l'étude des écarts entre le cristal réel et les modèles plus ou moins simplifiés qui le représentent. Dans ce domaine, on voit en particulier apparaître deux effets : l'attraction coulombienne entre l'électron créé et le trou laissé vacant dans la bande de valence, et l'interaction avec les phonons inévitablement présents dans le solide ou d'autres défauts qui peuvent s'y trouver.

On sait que l'attraction coulombienne entre un électron et un trou peut conduire à la formation d'un état lié. Le système ainsi formé a une certaine durée de vie ($\simeq 10^{-8}$ s), il est mobile dans le réseau et apparaît alors comme une quasi particule : l'exciton. Expérimentalement, cette formation d'excitons se traduit par un ou plusieurs pics d'absorption, situés à des énergies légèrement inférieures au seuil intrinsèque. Les différences d'énergie entre ce seuil et les pics excitoniques correspondent aux énergies de liaison possibles des états liés de la paire électron-trou. En luminescence, ils apparaissent sous la forme de raies

traduisant la recombinaison de l'électron et du trou. Les défauts, en particulier les phonons, interviennent par un élargissement de ces pics.

L'étude expérimentale de la région excitonique apporte donc des informations non seulement sur les excitons eux-mêmes, mais sur l'influence des défauts.

Un grand nombre de résultats expérimentaux concernant les excitons dans GaAs existent dans la littérature ; ils proviennent le plus souvent : d'études de luminescence ⁽³²⁾⁽³³⁾⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾, de photoconductivité ⁽³⁷⁾⁽³³⁾⁽³⁸⁾, ou de réflectance ⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾. Comme pour tous les semi-conducteurs à gap direct, à cause des difficultés expérimentales liées aux très forts coefficients d'absorption, très peu de mesures ont été réalisées en absorption ; les seuls résultats sur GaAs sont ceux de Sturge ⁽⁶⁾ obtenus en 1962.

Nous avons donc repris l'étude de l'absorption excitonique dans GaAs en améliorant la précision expérimentale par l'emploi de matériaux de meilleure qualité, et surtout par l'utilisation d'une méthode originale. Grâce à cette précision, nous avons essayé d'aborder le problème de l'interaction exciton-phonon dans GaAs.

III.1. LES ECHANTILLONS : METHODE EXPERIMENTALE

Comme nous venons de le rappeler, la difficulté majeure des mesures d'absorption réside dans le très fort coefficient d'absorption associé aux transitions excitoniques dans les semi-conducteurs à gap direct.

Les résultats de Sturge ont été obtenus avec des échantillons amincis par polissage (mécanique et chimique). Cette préparation perturbe le matériau sur une profondeur non négligeable devant son épaisseur totale qui ne peut être, par cette méthode, rendue inférieure à 5 μ ou 6 μ . De plus, sa mise en oeuvre est extrêmement délicate et les plaquettes obtenues sont difficiles à manipuler par suite de leur fragilité. Pour pallier cette difficulté, et atteindre des épaisseurs encore plus faibles, on peut coller l'échantillon avant polissage sur un support transparent ; mais, dans ces conditions, des contraintes importantes y apparaissent lors du refroidissement.

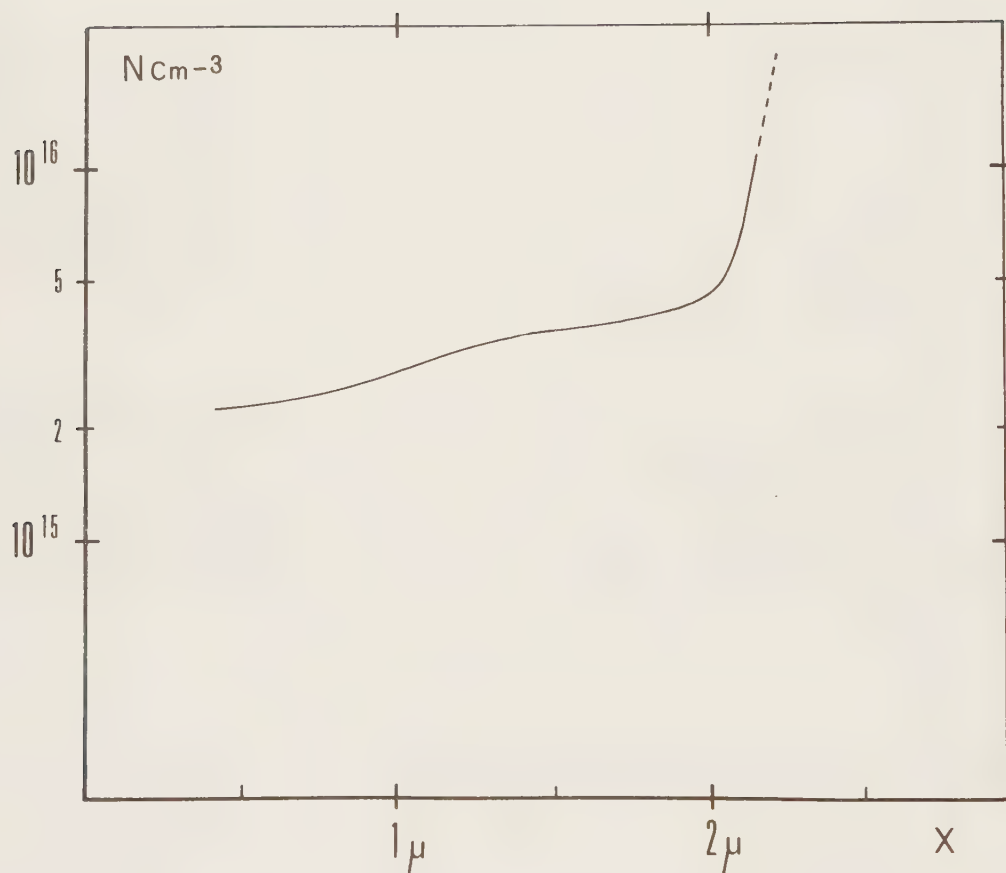


Figure III.1 - Exemple de profil des concentrations en porteurs libres n dans un dépôt épitaxial sur substrat dopé à quelques 10^{18} cm^{-3} . Les profondeurs x sont comptées à partir de la surface du dépôt (échantillon 221).

La méthode que nous avons imaginée permet de s'affranchir de ces difficultés. Elle consiste simplement à utiliser comme support de l'échantillon mince une plaquette du même semi-conducteur, mais choisi de telle sorte qu'il se comporte comme un corps transparent dans la région avoisinant le seuil intrinsèque.

Pour trouver le matériau convenable, il suffit de remarquer, comme nous le verrons au chapitre V, que, dans les matériaux fortement dopés, le seuil à basse température se déplace vers les hautes énergies lorsque la concentration N en porteurs libres augmente (effet Burstein). La figure V.5 représente quantitativement ce déplacement Δ du seuil d'absorption en fonction du dopage, pour GaAs (n) à 4°K. On constate que, pour un nombre de porteurs N égal à $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, le déplacement de Burstein atteint environ 100 meV, ce qui est amplement suffisant pour rendre un matériau ainsi dopé totalement transparent dans la région de l'absorption excitonique d'un matériau pur.

L'épithaxie se prête alors parfaitement à la réalisation directe du matériau pur sur le substrat fortement dopé. Les couches que nous avons utilisées ont été réalisées par épithaxie en phase vapeur au Laboratoire des Matériaux de la Thomson-CSF Corbeville. Le problème essentiel de cette technique consiste à obtenir une interface entre le dépôt et le substrat suffisamment abrupt.

La figure III.1 montre un exemple de profil de concentration $N(x)$ déterminé au Laboratoire des Matériaux de Thomson-CSF Corbeville par des mesures capacitives sur des diodes Schottky (³⁸).

On observe que la concentration N reste sensiblement constante sur 2μ , puis croît très rapidement pour rejoindre celle du substrat. Par extrapolation, on trouve que N dépasse très largement $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à partir de $0,5 \mu$ dans l'interface, le déplacement de Burstein correspondant étant supérieur à 10 meV (cf. figure V.5). Une telle valeur suffit à assurer, au-delà de cette profondeur, une bonne transparence dans la zone d'absorption excitonique compte tenu du très faible intervalle d'énergie qu'elle couvre, comme nous le verrons par la suite. On pourra négliger l'absorption dans la région intermédiaire puisque celle-ci s'étend au maximum sur $0,5 \mu$.

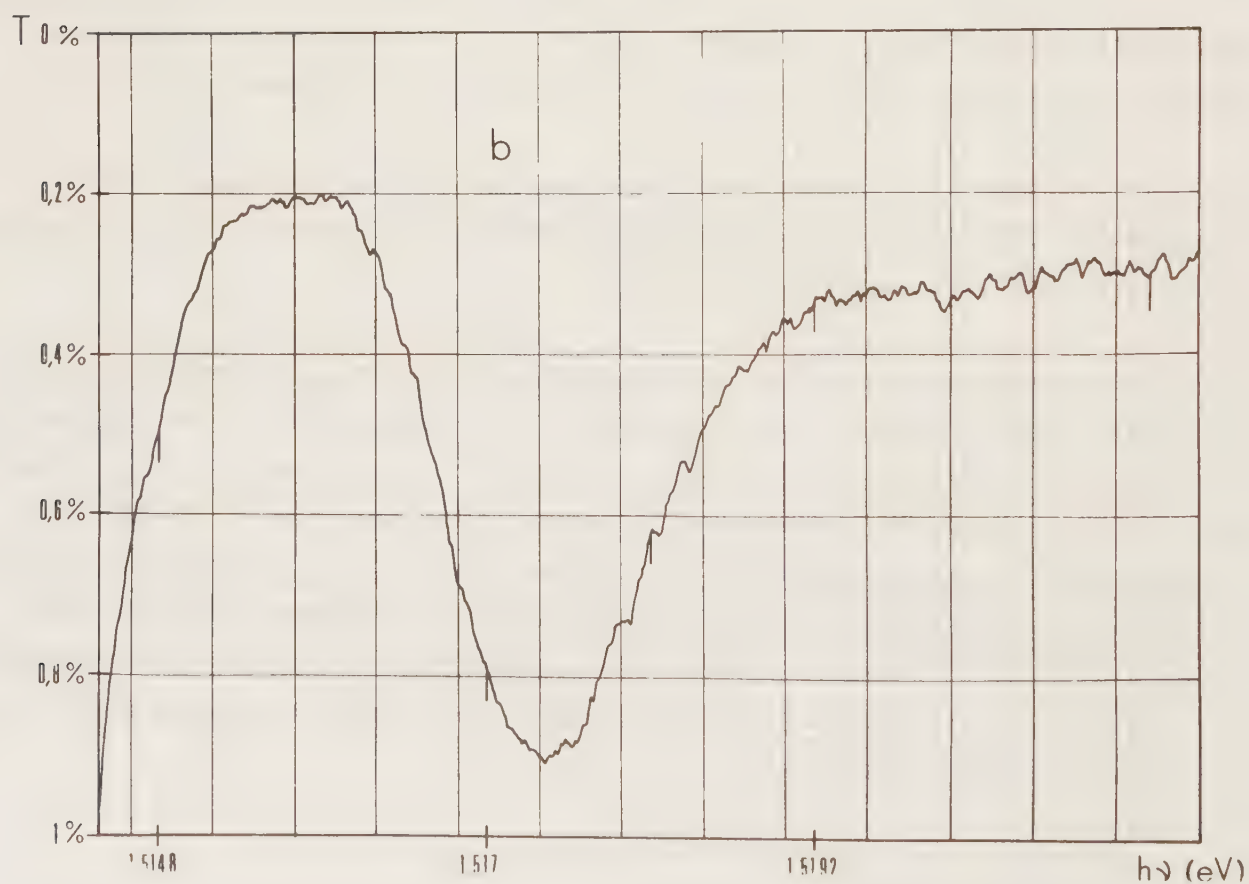
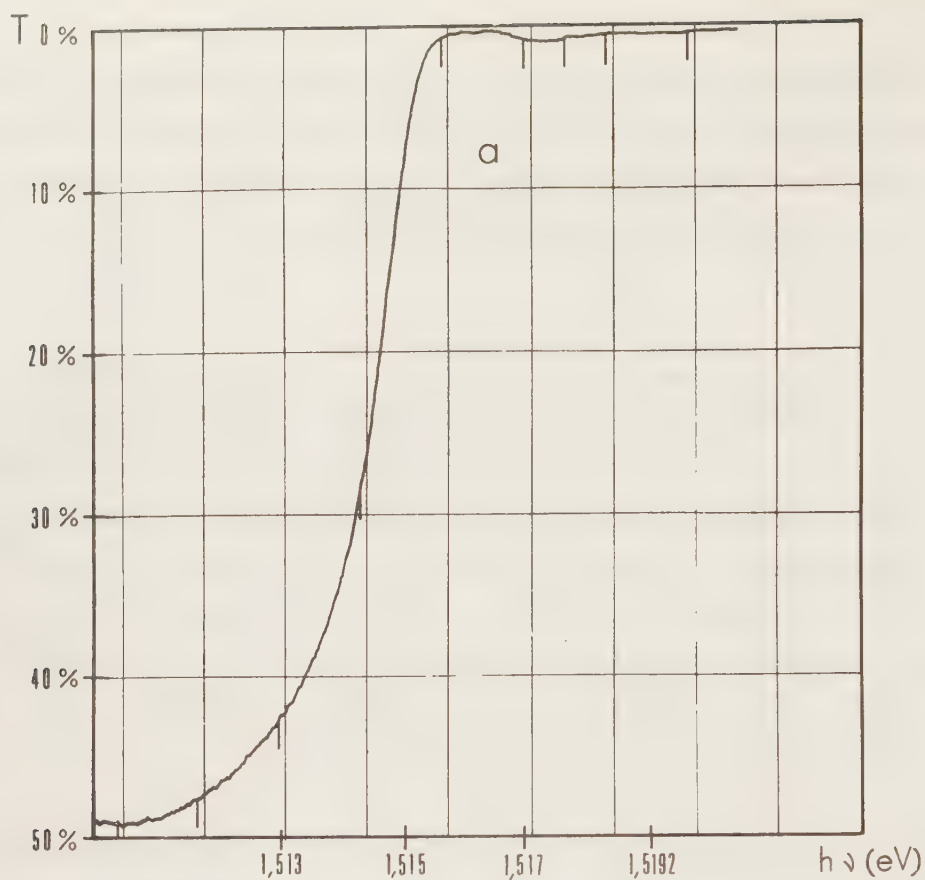


Figure III.2 - Allure des enregistrements de transmission $T(h\nu)$ obtenus à 4°K au niveau du pic excitonique. La figure b représente une amplification de la figure a.

Finalement, tout se passe comme si la couche épitaxiale était supportée par une lame transparente, ce que nous recherchions. L'intérêt physique de cette technique réside d'une part dans l'absence totale de contrainte au cours du refroidissement, et d'autre part dans la possibilité de disposer d'échantillons, d'épaisseur utile très réduite (jusqu'à 1μ), exempts de toute perturbation. En outre, il faut noter que les matériaux épitaxiaux ont un degré de perfection bien supérieur aux matériaux massifs classiques. Nous verrons que nous retrouvons, par nos mesures, cette caractéristique primordiale pour l'étude d'un phénomène intrinsèque. Enfin, on ne peut méconnaître l'intérêt pratique de notre technique qui ne nécessite aucune préparation des échantillons avant observation.

Le mode opératoire, en dehors de la particularité des échantillons, est identique à celui utilisé pour les autres études et décrit au chapitre I.

III.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX : POSITION DU PIC EXCITONIQUE A 4°K

III.2.a. Résultats expérimentaux

Les figures III.2.a et III.2.b montrent l'allure des enregistrements de transmission à 4°K avec deux amplifications différentes et une résolution de 0,3 meV. Compte tenu du rapport signal/bruit, on voit que cette résolution peut être choisie encore plus faible si nécessaire. L'incertitude sur la position en énergie du pic excitonique E_{ex} est d'environ 0,2 meV (cette détermination suppose le pic symétrique, ce qui permet de prendre l'axe de symétrie comme position du maximum). Enfin, nous avons représenté sur la figure III.3 la courbe $K(h\nu)$ correspondant aux courbes de transmission précédentes. Pour calculer le coefficient d'absorption $K(h\nu)$, nous avons utilisé la formule simplifiée : $T = (1-R_1)^2 \exp(-Kx)$. Il est, en effet, raisonnable de négliger les réflexions multiples, d'une part à cause de l'état de surface de l'épitaxie et, d'autre part, parce que la réflexion sur l'interface doit être faible.

Le tableau suivant réunit les valeurs de E_{ex} obtenues à 4°K sur une série d'échantillons provenant d'épitaxies différentes.

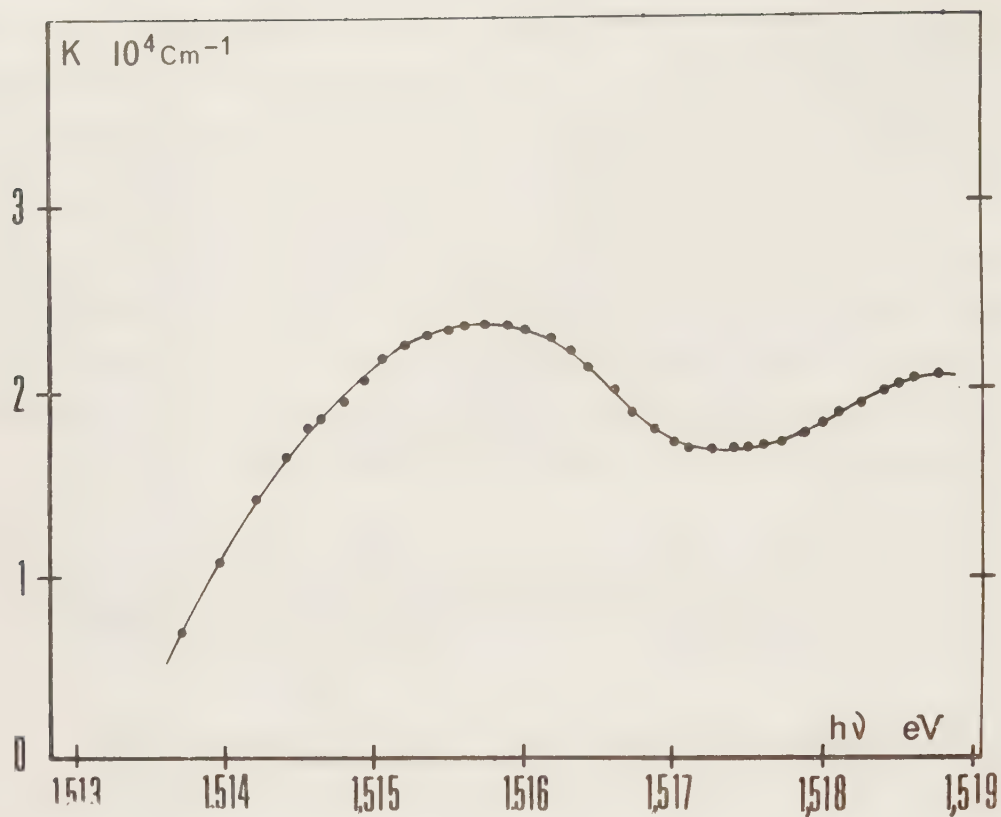


Figure III.3 - Absorption excitonique $K(h\nu)$ dans GaAs à 4°K (échantillon n° 220)

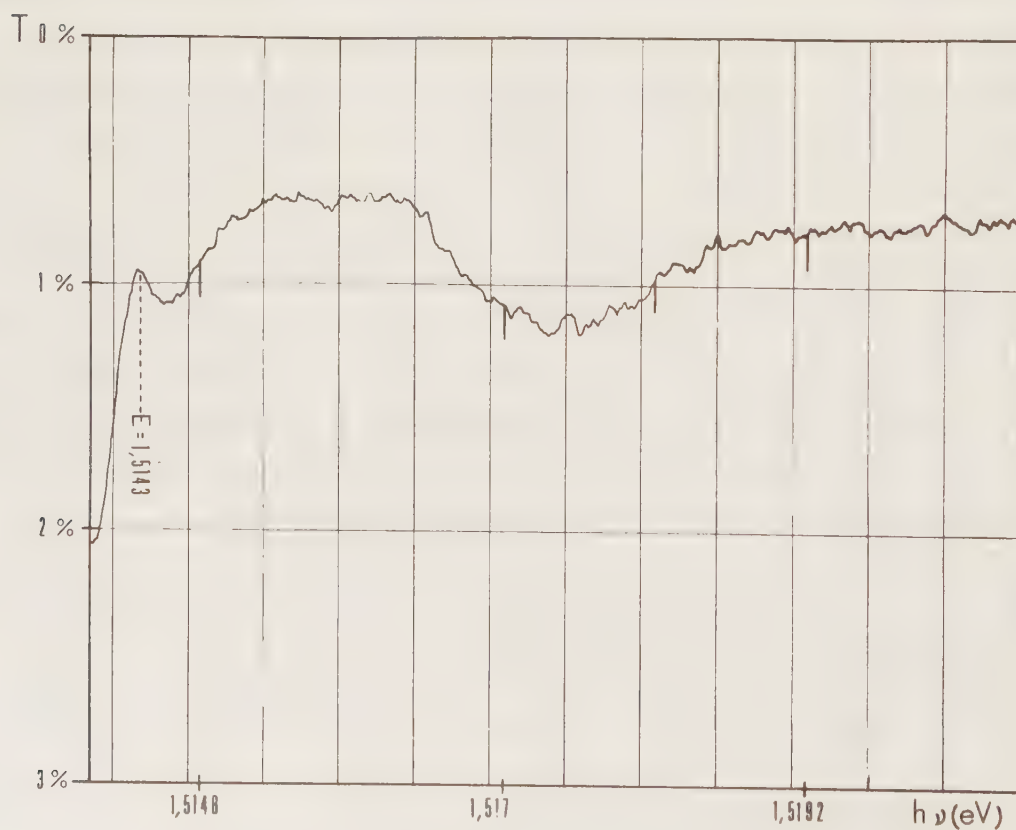


Figure III.4 - Courbe de transmission $T(h\nu)$ de l'échantillon n° 221 à 4°K ; la résolution est de 0,15 meV.

Echantillons	$N_{\text{moyen}} \text{ cm}^{-3}$	$E_{\text{ex}} \text{ eV}$
241	2.10^{14}	1,5152
245	$2,5.10^{14}$	1,5158
244	3.10^{14}	1,5156
220	2.10^{15}	1,5157
221	3.10^{15}	1,5156

Tableau III.1

Les résultats portés dans ce tableau représentent des moyennes de plusieurs mesures effectuées sur chaque échantillon. Les fluctuations observées ne dépassent d'ailleurs pas les 0,2 meV que nous avons estimé comme incertitude. Nous donnerons plus loin (cf. § III.5.b.) l'interprétation des petites variations entre les divers échantillons.

On peut retenir, pour la position du pic excitonique à 4°K, une valeur moyenne de $1,5156 \text{ eV} \pm 0,0002$; Sturge ⁽⁶⁾ avait obtenu $1,5177 \pm 0,0015 \text{ eV}$.

Il faut noter que les mesures de Sturge concernaient des matériaux massifs semi-isolants, vraisemblablement compensés et, de ce fait, ayant un taux d'impuretés important. Cette particularité peut expliquer, comme nous le verrons au paragraphe III.5, la largeur de plus de 10 meV observée par Sturge alors que nous trouvons des largeurs d'environ 3 meV, ainsi que la valeur trop forte qu'il observe pour E_{ex} .

En dehors de ce pic parfaitement reproductible sur tous nos échantillons, nous avons observé sur deux d'entre eux un pic secondaire, beaucoup plus étroit que le premier, situé à $1,5143 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ meV}$. La figure III.4 montre l'existence de ce pic pour l'échantillon n° 221. Sa largeur est de l'ordre de grandeur de la résolution utilisée (0,15 meV) ; on peut donc prévoir qu'il s'agit en fait d'une raie plus fine.

III.2.b. Nature des raies observées, confrontation avec les résultats obtenus par d'autres méthodes

La largeur relativement importante du pic principal, son intensité, sa position et sa quasi invariance d'un échantillon à l'autre, permettent de l'attri-

buer avec certitude à la création d'excitons libres ; l'accord avec la théorie (cf. § III.3) confirmera, s'il en était besoin, cette identification.

La raie fine à 1,5143 eV, visible sur deux échantillons, pourrait, dans ces conditions, provenir de la formation d'excitons liés. L'impureté responsable serait l'étain qui est introduit comme dopant n au cours de l'épitaxie, avec une concentration plus forte dans les échantillons 220 et 221. La finesse et la position de la raie sont bien compatibles avec cette interprétation. Toutefois, il faudrait calculer théoriquement la force d'oscillateur d'une telle transition pour s'assurer si l'intensité observée est plausible. Compte tenu du faible nombre de données expérimentales réunies sur cette raie, nous n'avons pas poursuivi cette étude.

Plusieurs auteurs ⁽³⁷⁾⁽³³⁾⁽³⁸⁾ ont également observé la création d'excitons libres en photoconductivité, la dissociation des excitons (nécessaire pour qu'il y ait un transport de charges) s'effectuant par interaction avec des impuretés ⁽³⁸⁾. Nahory ⁽³⁷⁾⁽³³⁾ relève un pic de photoconductivité situé à 1,5164 eV[♠]. Des mesures similaires ont été effectuées par Richard ⁽³⁸⁾, au Laboratoire des Matériaux de THOMSON-C.S.F., sur des couches épitaxiales provenant de la même fabrication que celles que nous avons utilisées. Les résultats font ressortir un pic situé autour de 1,517 eV avec une dispersion des valeurs plus forte qu'en absorption.

La comparaison des résultats d'absorption avec ceux fournis par la luminescence est plus délicate, car les mécanismes ne sont pas les mêmes. En particulier, il existe, après création des excitons, une redistribution suivant une statistique de Bose qui tend à peupler les niveaux de plus basses énergies, c'est-à-dire les niveaux d'excitons liés (cela revient à dire que des excitons libres se font piéger après leur création et avant de se recombiner). Les raies de plus basses énergies sont donc considérablement renforcées en émission, l'observation de la raie d'exciton libre devient alors délicate. Cependant,

./.

♠ Ces auteurs rapportent aussi l'existence d'un pic secondaire à 1,5133 eV qu'ils attribuent à la formation d'un excité lié par comparaison avec leurs mesures de photoluminescence. Cette observation corrobore l'hypothèse émise quant à la nature du pic que nous observons à 1,5143 eV.

plusieurs auteurs ont pu déceler cette raie : Bogardus et al. ⁽³⁴⁾ la situent à 1,5156 eV, Shah et al. ⁽³³⁾ indiquent $1,5155 \pm 0,0003$ eV, Gilleo et al. ⁽³⁶⁾ trouvent également 1,5155 eV. D'autres données existent dans la littérature (par exemple ⁽³⁵⁾⁽⁴²⁾⁽³²⁾) pour lesquelles les auteurs n'avancent pas de précisions équivalant à celles que nous avons citées. Il en est de même pour les mesures de réflectance.

On voit que l'accord entre ces résultats et nos mesures est très satisfaisant. Cependant, il faut justifier le fait que l'auto-absorption n'a aucune influence sur la position du pic de luminescence, contrairement à ce que certains auteurs avaient envisagé pour interpréter le décalage entre leurs mesures et celles de Sturge.

III.2.c. Etude de l'auto-absorption accompagnant les phénomènes de luminescence

L'auto-absorption, si elle est suffisamment intense, peut transformer un pic d'émission en deux pics symétriques par rapport au pic théorique. Dans notre cas, comme l'absorption du côté des hautes énergies redevient croissante après le pic d'absorption, on pourrait imaginer que seul le pic d'émission placé du côté des basses énergies apparaisse. Nous allons montrer que cet effet ne peut avoir lieu lorsque l'émission provient d'un volume compris entre la surface et une profondeur bien déterminée dans l'échantillon. Pour cela, nous allons rechercher la position du maximum du spectre expérimental d'émission en supposant que les spectres d'absorption $K(h\nu)$ et d'émission avant auto-absorption $I_o(h\nu)$ ont la même forme, c'est-à-dire :

$$K(h\nu) = K_o \cdot f(h\nu)$$

et

$$I_o(h\nu) = I'_o \cdot f(h\nu)$$

L'émission provenant d'une tranche dx à la profondeur x dans le matériau devient à la sortie de l'échantillon :

$$di = I_o(h\nu) \cdot dx \cdot T_o \cdot \exp \left[-K(h\nu) \cdot x \right]$$

(T_o est une constante qui tient compte de la réflexion et de la géométrie du système).

Le spectre total s'obtient en intégrant sur x :

$$I(h\nu) = \int_0^{x_{\max}} I_o(h\nu) \cdot T_o \cdot \exp \left[-K(h\nu) \cdot x \right] dx$$

Les bornes d'intégration sont 0 et une valeur $x_{\max}$ correspondant à la profondeur maximale de création ou de diffusion des paires électrons-trous. Dans le cas qui nous intéresse, cette profondeur $x_{\max}$ est fixée essentiellement par la longueur de diffusion des porteurs (environ $0,13 \mu$ pour GaAs à $4^\circ K$ (³⁸)), car les longueurs d'onde utilisées pour le pompage, sont très peu pénétrantes.

Si on admet que $I_o(h\nu)$ et $K(h\nu)$ ne dépendent pas de x , $I(h\nu)$ s'écrit :

$$I(h\nu) = \frac{I_o(h\nu) \cdot T_o}{K(h\nu)} \left\{ 1 - \exp \left[-K(h\nu) \cdot x_{\max} \right] \right\}$$

avec notre hypothèse de départ :

$$I(h\nu) = \text{Cste} \left\{ 1 - \exp \left[-K(h\nu) \cdot x_{\max} \right] \right\}$$

Dans ces conditions, le spectre de luminescence recueilli $I(h\nu)$ est au signe près, identique au spectre de transmission d'un échantillon d'épaisseur égale à $x_{\max}$; en particulier, les maximums des spectres d'émission et d'absorption coïncident bien malgré l'auto-absorption. Au-delà de 1,518 eV (cf. figure III.3), l'absorption recommence à croître, ce qui doit conduire à une décroissance plus rapide de l'émission du côté des hautes énergies.

III.2.d. Discussion

On peut considérer que la meilleure mesure de E_g est celle obtenue par Gilleo et al. ⁽⁴³⁾⁽³⁶⁾, qui ont observé directement la recombinaison des porteurs libres, soit :

$$E_g = 1,51996 \text{ eV} \pm 0,04 \text{ meV à } 1,4^\circ\text{K}$$

On obtient ainsi l'énergie de liaison de l'exciton dans l'état $n = 1$:

$$e_{\text{ex}} = 4,4 \pm 0,2 \text{ meV pour } E_{\text{ex}} = 1,5156 \text{ eV}$$

Cette énergie a été estimée théoriquement par Czaja ⁽⁴⁴⁾ dans l'approximation de la masse effective et en tenant compte de la dégénérescence de la bande de valence ; il trouve : $e_{\text{ex}} \simeq 3 \text{ meV}$. Par contre, Baldereschi ⁽⁴⁵⁾ obtient dans les mêmes conditions : $e_{\text{ex}} = 4,22 \text{ meV}$. Cette dernière valeur paraît en bon accord avec le résultat expérimental.

III.3. THEORIE DE L'ABSORPTION EXCITONIQUE DANS UN CRISTAL PARFAIT

Nous rappellerons brièvement la théorie de l'absorption excitonique élaborée par Elliott ⁽⁴⁶⁾, en justifiant les fonctions enveloppes qu'il utilise, avant de la confronter avec nos résultats.

III.3.a. Théorie de l'absorption excitonique

L'étude des probabilités de transitions nécessite la connaissance des fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final. Dans le cas de l'absorption excitonique, l'état initial est constitué par la bande de valence pleine, l'état final par un électron dans la bande de conduction, et un trou dans la bande de valence. En toute rigueur, on doit donc décrire ces états par des produits antisymétriques des fonctions à un électron, c'est-à-dire des fonctions de Bloch. On simplifie le problème en n'en considérant que deux, et en supposant de plus les bandes non dégénérées. La fonction d'onde de l'exciton s'écrit alors, si on néglige l'interaction coulombienne entre l'électron de vecteur d'onde k_e et le trou de vecteur d'onde k_t :

$$\psi_{(k_e k_t)} = \psi_{k_e}(r_e) \cdot \psi_{k_t}(r_t)$$

ψ_{k_e} et ψ_{k_t} sont les fonctions de Bloch de l'électron et du trou. L'interaction coulombienne, considérée comme une perturbation, conduit à une fonction d'onde, décomposable sur les fonctions du système non perturbé sous la forme :

$$\psi = \sum_{k_e k_t} A(k_e k_t) \cdot \psi(k_e k_t)$$

Pour exprimer la solution, on prend la transformée de Fourier des $A(k_e k_t)$, soit :

$$\phi(r_e r_t) = \frac{1}{NB} \cdot \sum_{k_e k_t} A(k_e k_t) \cdot e^{ik_e r_e} \cdot e^{ik_t r_t} \quad (\text{III.1})$$

B et N représentent respectivement le volume de la maille élémentaire, et le nombre de ces mailles dans le cristal.

Pour des excitons délocalisés (exciton de Wannier), on montre ⁽⁴⁶⁾ que ϕ doit être solution de l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \cdot \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_t^*} \cdot \nabla_t^2 - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_t|} \right] \phi = E \cdot \phi \quad (\text{III.2})$$

expression dans laquelle on a supposé les bandes isotropes, ce qui constitue une bonne approximation pour GaAs. L'équation (III.2) s'identifie à l'équation de Schrödinger d'un système hydrogénoïde ; après séparation des variables, la solution s'écrit :

$$\phi_{nk} = (NB)^{-1/2} \cdot \exp(iK \cdot R) \cdot H_n(r) \quad (\text{III.3})$$

avec $K = k_e + k_t$ (nombre d'onde total de l'exciton).

./.

$$R = \frac{m_e^* r_e + m_t^* r_t}{m_e^* + m_t^*} \quad (\text{position du centre de masse})$$

et

$$r = r_e - r_t$$

Les $H_n(r)$ sont les fonctions d'onde connues pour une particule dans un puits de potentiel coulombien. La fonction ϕ_{nK} est appelée "fonction enveloppe" parce qu'elle module les fonctions de Bloch du cristal non excité.

Si on tient compte de la dégénérescence de la bande de valence, Czaja ⁽⁴⁴⁾ a montré que la fonction enveloppe peut encore être obtenue comme solution d'une équation de Schrödinger d'atome hydrogénoïde. La masse réduite μ de l'exciton qui intervient dans cette équation est alors :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_{t1}^*} + \frac{1}{m_{r2}^*}$$

au lieu de :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*}$$

L'élément de matrice de la transition entre l'état fondamental $|0\rangle$ et l'état excité $|K,n\rangle$: $|\langle 0 | -\frac{ie\hbar}{m_e} A \cdot \nabla |K,n\rangle|^2$, peut être calculé à l'aide des fonctions d'onde ainsi déterminées ; il s'écrit ⁽⁴⁶⁾ :

$$|\langle c | -\frac{ie\hbar}{m_e} A \cdot \nabla |v\rangle|^2 \cdot |\phi_{no}(0)|^2$$

$|c\rangle$ et $|v\rangle$ représentent des états propres de la bande de conduction et de la bande de valence de même nombre d'onde, A est le potentiel vecteur du champ électromagnétique. Pour satisfaire la conservation du nombre d'onde, les transitions ont toutes lieu à $K = 0$, et on observe que leur probabilité est le produit de l'élément de matrice qui couple la bande de conduction et la bande de valence par le module de la fonction d'onde enveloppe prise au point $r = 0$. Physiquement, le terme $|\phi_{no}(0)|^2$ représente la probabilité de trouver l'électron sur le même site atomique que le trou ce qui explique le résultat.

La longueur d'onde du rayonnement est toujours grande devant le rayon de l'exciton (de l'ordre d'une centaine d'angstroems) ce qui justifie l'emploi de l'approximation dipolaire ; l'élément de matrice $\langle c | A \cdot \nabla | v \rangle$ se simplifie alors et devient :

$$\langle c | A \cdot \nabla | v \rangle = 2\pi \cdot v \cdot e \cdot x \cdot A$$

$e \cdot x$: moment dipolaire d'un système constitué d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence. On admet, en général que ce terme est indépendant de l'énergie de l'électron et du trou pour une transition directe permise.

Finalement, le spectre ne dépend que de $|\phi_{no}(0)|^2$, c'est-à-dire de $|H_n(0)|^2$. Il se composera de deux parties :

- pour les énergies $E < 0$, c'est-à-dire $h\nu < E_g$, l'équation (III.2) admet des solutions d'énergies discrètes E_n (identiques aux niveaux liés de l'atome hydrogénoïde) ; on sait que les $|H_n(0)|^2$ sont non nuls seulement pour les états s pour lesquels on a :

$$|H_n(0)|^2 = \frac{1}{\pi a^3 n^3} \quad (a : \text{rayon de Bohr de l'exciton}),$$

soit :

$$|\phi_n(0)|^2 = (NB)^{-1} \cdot \frac{1}{\pi a^3 n^3}$$

On observera une série de raies dont les forces d'oscillateur f_n décroissent comme $1/n^3$:

$$f_n = NB \frac{8\pi^2 \mu \nu}{3h} x^2 \frac{1}{\pi a^3 n^3} \quad (\text{pour des radiations non polarisées}) \quad (\text{III.4})$$

Pour les grandes valeurs de n (dans la pratique, à partir de $n = 2$ pour GaAs), les raies se chevauchent et forment une bande continue. L'intensité de chaque raie décroît mais la densité des raies augmente : ces deux phénomènes ayant une influence opposée conduisent à une absorption indépendante de l'énergie :

$$K = \frac{8\pi^2 N_v x^2 e}{a^2 c} \quad (\text{III.5})$$

- pour les énergies $E > 0$ ($h\nu > E_g$), l'absorption d'un photon par le cristal engendre un état libre de la paire électron-trou ; cependant, l'interaction coulombienne intervient encore dans la forme du spectre. Les fonctions $H_n(r)$ solutions de (III.2) s'expriment à l'aide des fonctions hypergéométriques ; pour $r = 0$, les seules fonctions non nulles correspondent comme précédemment aux états s . Elles s'écrivent ⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁵⁾ :

$$|H(0)|^2 = \frac{2\pi \left(\frac{R}{E}\right)^{1/2}}{1 - \exp \left[-2\pi \left(\frac{R}{E}\right)^{1/2} \right]} \quad (\text{III.6})$$

avec :

$$R = \frac{e^4}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2\hbar^2}$$

et toujours : $|\phi(0)|^2 = (NB)^{-1} \cdot |H(0)|^2$

Dans cette région, le spectre d'absorption est continu ; en introduisant la densité des états autour de l'énergie E, on obtient le coefficient d'absorption K :

$$K = \frac{8\pi^2 N_{ve}^2 x^2 \cdot (2u)^{3/2}}{c \hbar^3} \cdot E^{1/2} \cdot \frac{2\pi \left(\frac{R}{E}\right)^{1/2}}{1 - \exp \left[-2\pi \left(\frac{R}{E}\right)^{1/2} \right]}$$

Si on fait tendre E vers zéro, on retrouve l'expression (III.5) ; à l'opposé, si $E \longrightarrow \infty$, K devient proportionnel à $E^{1/2}$ comme le prévoit la théorie élémentaire (sans interaction coulombienne) qui ne fait intervenir qu'un terme de densité d'état.

Récemment, une objection a été faite concernant l'utilisation des fonctions (III.6) comme fonctions enveloppes (⁴⁸) : pour $E \longrightarrow 0$, $|H(0)|^2 \longrightarrow \infty$ du côté $E > 0$, alors que pour $E < 0$ $|H(0)|^2 \longrightarrow 0$. Cette fonction ne semble donc pas satisfaire aux conditions de continuité. Auvergne et al. (⁴⁸) proposent, à partir d'arguments physiques, d'utiliser une autre fonction enveloppe définie par :

$$|\phi(0)|^2 = 1 \quad \text{pour } E > 0$$

ils conservent : $|\phi(0)|^2 = (NB)^{-1} \cdot \frac{1}{\pi a^3 n^3}$ pour $E < 0$

Pour lever cette ambiguïté sur la fonction enveloppe utilisée par Elliott, il faut noter que les $|H(0)|^2$ (cf. formule III.6) ne représentent pas directement les fonctions d'onde de l'exciton : ils ne constituent qu'une partie de la fonction enveloppe ϕ_{nK} , elle-même n'étant que la transformée de Fourier de la fonction d'onde de l'exciton représentée sur la base des vecteurs d'état du cristal parfait (cf. formules (III.1) et (III.3)). Il faudrait donc étudier le comportement à la limite de la fonction d'onde totale plutôt que celui de $|H(0)|^2$. Sans effectuer cette étude complexe, on peut remarquer que faire tendre E vers 0 revient à considérer un état de nombre d'onde nul, ce qui, à cause du principe d'incertitude, n'a un sens physique que pour un cristal de dimensions infinies. Pour faire tendre E vers zéro, il faut simultanément faire tendre le volume du

cristal NB vers l'infini. Avec les fonctions enveloppes d'Elliott, nous obtenons :

$$|\phi(0)|^2 = (NB)^{-1} \cdot |H(0)|^2 \simeq (NB)^{-1} \cdot \frac{2\pi R^{1/2}}{E^{1/2}}$$

soit :

$$|\phi(0)|^2 \simeq \frac{1}{NB \cdot k} \quad \text{pour } E \simeq 0$$

k étant le nombre d'onde du mouvement relatif.

La limite de $|\phi(0)|^2$ est donc indéterminée bien que celle de $|H(0)|^2$ soit infinie.

En outre, lorsque $NB \longrightarrow \infty$, on se rapproche du cas d'une particule diffusant sur un potentiel coulombien dans le vide, au moins en ce qui concerne la constante de normalisation. On peut donc assimiler ces deux problèmes et utiliser le résultat obtenu dans ce dernier cas : à savoir que les fonctions d'onde prises en $r = 0$ tendent vers zéro lorsque $k \longrightarrow 0$ (cf. Landau ⁽⁴⁹⁾). On peut lever l'indétermination d'une autre manière plus intuitive : les dimensions linéaires du cristal doivent varier comme l'inverse de k pour satisfaire les relations d'incertitude, donc NB varie comme $(1/k)^3$ et $|\phi(0)|^2$ qui est proportionnel à $1/k \cdot NB$ tend alors vers zéro comme k^2 .

Finalement, il apparaît que $|\phi(0)|^2 \longrightarrow 0$ lorsque $E \longrightarrow 0$ par valeurs positives. La condition de continuité est bien réalisée pour $E = 0$ avec les fonctions hydrogénoïdes obtenues du côté $E < 0$.

Nous pensons donc que les fonctions enveloppes de la théorie de Elliott sont convenables, et nous les utiliserons plutôt que celles proposées par Auvergne et al.

III.3.b. Comparaison avec les résultats

La théorie précédente, qui ne tient compte d'aucun défaut, prévoit une série de raies fines suivie d'une bande continue. Elle ne permet cependant pas de déterminer quantitativement les forces d'oscillateur des raies et l'absorption au niveau du continuum ; par contre, on peut trouver une relation entre ces quantités en rapprochant (III.4) et (III.5) sous la forme :

$$K = \frac{3\pi\hbar a_e}{c\mu B} \cdot f_1 \quad (\text{III.7})$$

numériquement :
$$K_{\text{cm}} \simeq \frac{10^7}{\left(\frac{a}{m_e}\right)^2} \cdot f$$

K est l'absorption au niveau du plateau; pratiquement on peut prendre la valeur de K pour $h\nu = E_g$. On observe d'ailleurs bien sur les figures III.2 et III.3 le plateau pour $h\nu \simeq E_g$, ainsi qu'un minimum prononcé entre le pic $n=1$ et ce plateau. Les raies $n=1$ et $n=2$ sont donc bien séparées, ce qui permet de considérer que la contribution de la raie $n=1$ au niveau du plateau doit être faible.

La force d'oscillateur d'une raie se détermine expérimentalement à partir de l'intégrale de la courbe d'absorption ; dans le vide, on a :

$$f = \frac{1}{N_0} \cdot \frac{cm_e}{2\pi^2 e^2 \hbar} \cdot \int K(E) dE$$

(N_0 : nombre de systèmes absorbants par unité de volume = $\frac{1}{B}$).

Dans un solide, il faut tenir compte de l'indice n du milieu, de la masse effective des électrons, et de la différence entre le champ appliqué et le champ interne. Pour un semi-conducteur, et particulièrement pour un système absorbant très délocalisé comme l'exciton dans GaAs, on peut prendre le champ effectif égal au champ appliqué (⁵⁰). f s'écrit alors :

$$f = \frac{1}{N_0} \cdot \frac{cm_e^*}{2\pi^2 e^2 \hbar} \cdot n \cdot \int K(E) dE$$

numériquement :

$$f = 0,9 \cdot 10^{16} \cdot \frac{1}{N_0} \cdot n \cdot m_e^* \cdot \int K(E) dE$$

avec N_0 en cm^{-3} , $K(E)$ en cm^{-1} et E en eV.

Nous avons déterminé graphiquement l'intégrale $\int K(E) dE$ en supposant le pic d'absorption symétrique ; pour la courbe représentée sur la figure III.3, on trouve :

$$\int K(E) \cdot dE \simeq 75 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}$$

soit : $f_1 = 2 \cdot 10^{-5}$

avec $n \simeq 3,4$

et $m_e^* \simeq 0,06 m_e$

On obtient alors, à partir de la formule (III.7), l'absorption au niveau du palier : $K_{\text{cm}^{-1}} \simeq 5,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Expérimentalement, on relève une valeur de $2,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$; compte tenu de l'ensemble des hypothèses faites, on peut

considérer cet accord comme satisfaisant. Il faut d'ailleurs noter que l'écart observé se retrouve sur tous les échantillons bien que les valeurs absolues de f et K_{palier} diffèrent d'un échantillon à l'autre ; nous attribuons ces variations à une erreur dans l'estimation de l'épaisseur de la zone absorbante, une telle erreur se traduisant par une multiplication de f et K_{palier} par un coefficient identique.

Il n'est pas possible de pousser plus loin la confrontation entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux. En particulier, on remarque que ce modèle ne dit rien de la forme de la raie d'absorption. Une théorie qui suppose le cristal parfait ne rend donc pas compte de la largeur du pic excitonique. Nous allons voir comment cette largeur peut s'interpréter.

III.4. ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DU COUPLAGE EXCITON-PHONON DANS GaAs

Pour se rapprocher des conditions réelles il faut introduire, dans la description théorique des excitons, l'influence des défauts et, pour commencer, des défauts intrinsèques que constituent les phonons.

L'influence du couplage exciton-phonon est bien connue pour les composés I-VII ⁽⁷⁾ ; dans ce cas, il s'agit d'excitons localisés (ou de Frenkel). Plus récemment, un couplage identique a été mis en évidence dans les composés II-VI ⁽⁸⁾ ⁽⁵¹⁾ ⁽⁵²⁾ pour lesquels le modèle excitonique délocalisé (ou de Wannier) constitue une meilleure approximation. Ce couplage se manifeste en absorption par un élargissement des raies excitoniques avec l'apparition d'une queue du côté des basses énergies ; les variations des largeurs de raies en fonction de la température démontrent le rôle joué par les phonons dans de tels phénomènes.

Pour les semi-conducteurs purement covalents (Ge, Si), on sait qu'il existe aussi une interaction des phonons et des excitons, mais sous une forme différente, dans la mesure où le cristal ne contient pas de modes polaires. Cette interaction se traduit principalement par une diffusion élastique des excitons.

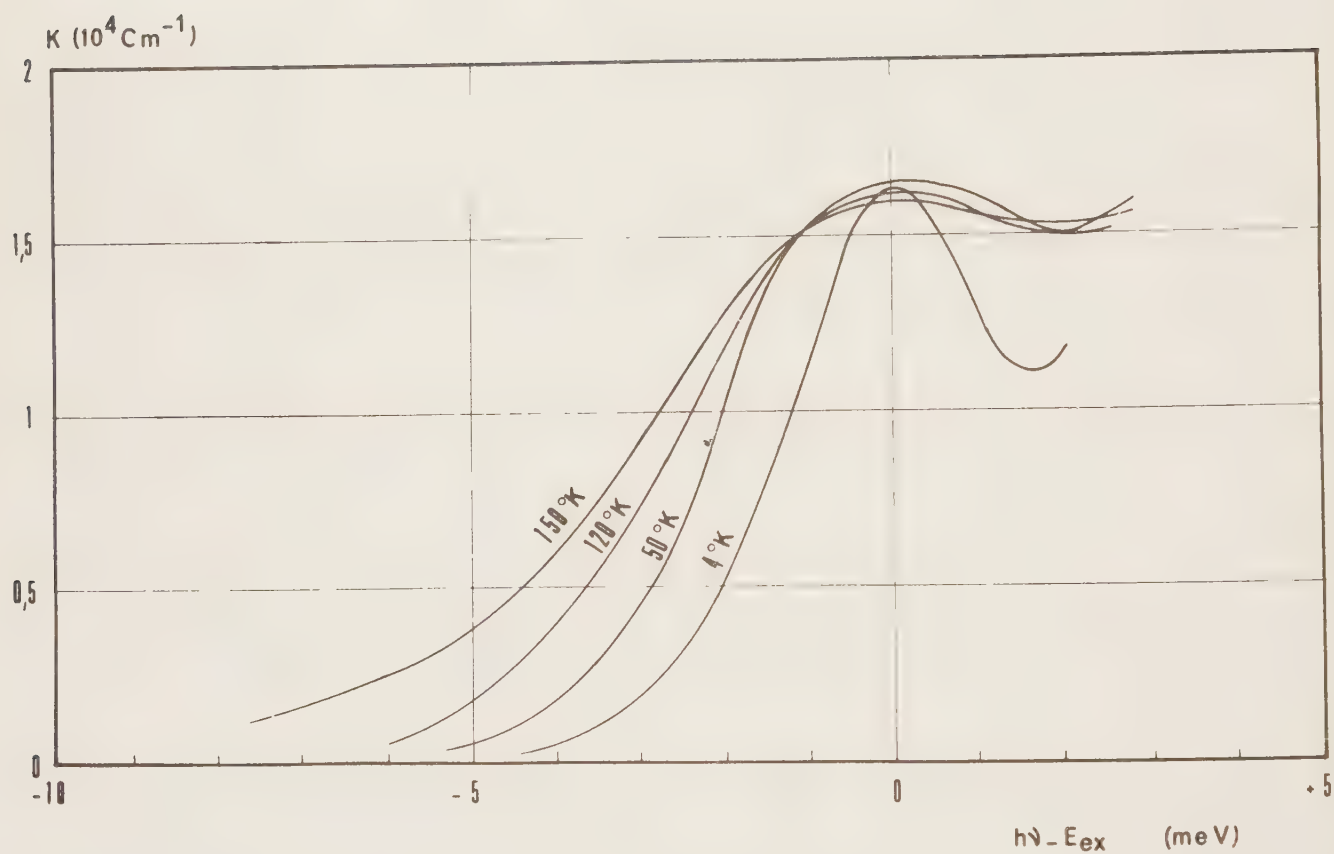


Figure III.5 - Elargissement du pic excitonique avec la température :
échantillon n° 241.

II.4.a. Mise en évidence du couplage exciton-phonon dans GaAs

Dans le cas des composés III-V, qui présentent une liaison encore partiellement ionique, on peut s'attendre à observer en absorption quelque chose de qualitativement équivalant à ce qui a été trouvé pour les composés I-VII, et surtout II-VI. Afin de mettre en évidence un tel phénomène pour l'exciton libre dans GaAs, nous avons étudié son évolution avec la température.

Lorsque la température augmente, on observe deux modifications du pic excitonique :

- un déplacement vers les basses énergies qui traduit la variation de la largeur de la bande interdite avec la température
- un élargissement de la raie; au-dessus de 200°K environ, le pic disparaît.

Nous avons porté, sur la figure III.5, les courbes $K(h\nu)$ au niveau du pic excitonique pour différentes températures entre 4°K et 150°K ; les maximums de toutes les courbes ont été ramenés au zéro, pour compenser leur déplacement global, et ainsi faire mieux ressortir l'élargissement du pic excitonique. Sur cette figure, on observe l'existence d'une queue d'absorption qui se développe du côté des basses énergies lorsque la température croît. Il semble donc qu'il existe bien un couplage exciton-phonon non négligeable dans GaAs. En ce qui concerne les ordres de grandeurs, il faut noter que les largeurs à mi-hauteur relevées dans les halogénures alcalins sont environ cent fois plus fortes que celles que nous obtenons pour GaAs ; un tel résultat était intuitivement prévisible.

Afin d'analyser d'une manière plus rigoureuse et plus quantitative ces observations expérimentales et tenter de déterminer le mécanisme mis en jeu, il faut se reporter à la théorie du couplage exciton-phonon.

Plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte des résultats expérimentaux concernant les semi-conducteurs ou les isolants ; nous en reprendrons deux, en dégagant les hypothèses qu'ils contiennent, afin de préciser leurs domaines d'applications respectifs.

III.4.b. Elargissement dû à la durée de vie finie de l'exciton

La théorie de l'absorption excitonique d'Elliott, que nous avons rappelée dans le paragraphe précédent, suppose les durées de vie infinies à la fois dans l'état initial et dans l'état final ; une telle hypothèse n'est bien sûr pas

justifiée pour l'état final. L'introduction d'une durée de vie finie conduit à un élargissement des raies conformément au principe d'incertitude. Cette limitation de la durée de vie provenant essentiellement des défauts du cristal, on peut, d'une manière grossière, rendre compte de l'influence de ceux-ci par un élargissement de ce type.

Ce raisonnement s'applique évidemment pour les phonons ; leur action est alors considérée comme une simple diffusion d'un exciton d'un état $|nK\rangle$ vers un état $|nK'\rangle$ (pour une diffusion intrabande), ou $|n'K'\rangle$ (pour une diffusion interbande). Les probabilités de diffusion peuvent être calculées en utilisant la théorie des perturbations au premier ordre et l'approximation harmonique. Ce formalisme, développé par Toyozawa ⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾ (on en trouve une mise au point dans ⁽⁴⁷⁾), suppose que l'hamiltonien d'interaction de l'exciton avec le phonon est faible, de telle sorte que l'état $|\text{exciton-phonon}\rangle$ puisse se représenter simplement comme un produit d'états : $|\text{exciton}\rangle|\text{phonon}\rangle$, ce qui permet une application simple de la théorie des perturbations. L'hamiltonien d'interaction s'exprime à partir des "potentiels de déformation" des bandes[⊕]. Les probabilités de diffusion fournissent directement les durées de vie, et, par conséquent, les largeurs $\hbar\Gamma_n$ des différents niveaux.

Pour des excitons de Wannier, en ne considérant que les diffusions intrabandes par les phonons acoustiques, on obtient ⁽⁴⁷⁾ :

$$\Gamma_n = \frac{8.M^{*2}.k.T.(\Delta E)^2}{9\pi\hbar^4.u.\delta} \quad (\text{III.8})$$

Les paramètres apparaissant dans cette formule représentent : la vitesse du son dans le solide (u), la densité du cristal (δ), la différence des potentiels de déformation de la bande de conduction et de la bande de valence (ΔE), et la masse effective de l'exciton ($M^* = m_e^* + m_t^*$). Cette expression (III.8), indépendante du vecteur d'onde K de l'exciton, n'est valable que pour des valeurs de K faibles.

On peut affiner un peu ce modèle en le couplant au modèle classique de l'absorption par des oscillateurs amortis, le terme d'amortissement étant physiquement équivalent au terme d'élargissement que nous venons d'envisager dans la mesure où tous les deux rendent compte de l'action des défauts. Plus précisément

./.

⊕ Le "potentiel de déformation" d'une bande est le déplacement du niveau d'énergie d'un électron de cette bande par unité de dilatation du cristal ; on conçoit bien que ce paramètre détermine l'hamiltonien d'interaction exciton-phonon, ce dernier étant considéré ici comme une onde de dilatation du cristal.

on montre facilement que le coefficient d'amortissement d'un oscillateur harmonique γ est égal à $\frac{2}{\tau}$, τ étant la durée de vie de l'état excité.

Dans la théorie classique de la dispersion, on sait que l'absorption suit une loi de Lorentz :

$$K(\omega) = \text{Cste.} \omega^2 \cdot \frac{\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}$$

avec :

$$\gamma = \frac{2}{\tau} = 2 \Gamma$$

En principe, ce modèle est applicable à tous les solides : ioniques ou covalents. Il reste à déterminer, dans chaque cas, si l'hypothèse des couplages faibles s'applique. A priori, il semble qu'elle convienne bien aux phonons acoustiques dont on peut facilement admettre qu'ils modifient seulement le vecteur d'onde total de l'exciton ; par contre, on peut s'attendre à un couplage plus fort avec les phonons optiques polaires. Pour les semi-conducteurs purement covalents (Ge, Si), la situation est simple dans la mesure où seuls existent des modes non polaires ; ce n'est plus vrai pour les composés III-V comme GaAs. Avant de confronter ce modèle avec nos mesures, nous allons examiner le cas des couplages forts.

III.4.c. Modèle général

Si on ne suppose plus, à priori, les couplages faibles, on ne peut pas assimiler l'interaction d'un exciton et d'un phonon à une simple diffusion ; il faut, au contraire, considérer l'état global du cristal comme un mélange d'états exciton-phonon (de la même manière que les couplages électrons-phonons conduisent à la notion de polarons).

Dans l'hypothèse d'un couplage linéaire, cette théorie conduit à une courbe d'absorption gaussienne ⁽⁴⁷⁾ :

$$K(h\nu) = K_0 \exp \left[- \frac{(h\nu - h\nu_0)^2}{2D^2} \right] \quad (\text{III.9})$$

Avec ce formalisme général on retrouve une absorption lorentzienne si on suppose l'interaction faible.

En toute rigueur, K_0 comprend des termes en $(h\nu)$ mais leurs variations sont très lentes devant celles de l'exponentielle.

Le coefficient D qui fixe la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption se calcule à partir du coefficient de couplage exciton-phonon ⁽⁵³⁾. Si on se limite à un seul mode de phonons optiques, d'énergie $h\nu_q$, couplé avec des excitons de Wannier, on a :

$$D^2 = g \cdot \coth \left(\frac{h\nu_q}{2kT} \right) \quad (\text{III.10})$$

avec :

$$g = g_0 \cdot \nu_q^2 \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right)$$

g_0 est un coefficient qui dépend du recouvrement des fonctions enveloppes représentant les états mélangés par l'interaction avec le mode envisagé.

Pour les énergies $h\nu$ les plus éloignées de $h\nu_0$, on observe expérimentalement dans les composés ioniques une décroissance exponentielle du coefficient d'absorption ⁽⁷⁾⁽⁸⁾, ce phénomène est généralement connu sous le nom de règle de Urbach. Dans ce domaine, on doit remettre en cause l'hypothèse des couplages linéaires ; en effet, la différence importante d'énergie ($h\nu - h\nu_0$) doit correspondre à une forte déformation du cristal, donc renforcer l'influence des termes quadratiques par rapport à celle des termes linéaires. Toyozawa ⁽⁵⁵⁾ a montré qu'un couplage quadratique conduit bien à une absorption exponentielle qui satisfait la règle expérimentale de Urbach :

$$K(h\nu) = K_0 \cdot \exp \left[- \sigma \cdot (h\nu - h\nu_0) \right] \quad (\text{III.11})$$

avec :

$$(\sigma)^{-1} = \sigma_0^{-1} \cdot \frac{h\nu_q}{2} \cdot \coth \left(\frac{h\nu_q}{2kT} \right) \quad (\text{III.12})$$

(comme précédemment, cette expression de σ s'applique pour des excitons de Wannier, en ne considérant qu'un seul mode optique).

Pour être tout à fait rigoureux, et rendre compte des spectres dans leur ensemble, on doit considérer l'existence simultanée des deux modes de couplages. On montre ⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾ qu'alors le spectre vrai peut être assimilé à une gaussienne conforme à l'expression (III.9) pour $h\nu \simeq h\nu_0$, avec une queue exponentielle du type (III.11) pour les faibles énergies. Une telle forme se généralise dans le cas où il existe plus de deux modes ⁽⁵⁶⁾.

Enfin, l'influence des phonons optiques ne se limite pas à un élargissement du pic principal d'absorption ; elle se manifeste aussi par l'apparition d'un pic secondaire à l'énergie ($E_{ex} + h\nu_q$) ; mais l'amplitude

de cette raie, correspondant à une transition avec émission d'un phonon, est faible (⁵⁸).

Ce modèle s'applique aussi bien aux excitons de Frenkel qu'à ceux de Wannier : seules diffèrent les expressions des coefficients de couplage (les formules (III.10) et (III.12) correspondent, comme nous l'avons indiqué, aux excitons de Wannier). En outre, il est général, dans la mesure où les lois d'absorption gaussienne et exponentielle sont en principe valables pour les phonons acoustiques comme pour les phonons optiques ; là encore ce sont les ordres de grandeurs qui diffèrent, et ils ne sont malheureusement pas calculables à priori. La notion de couplage fort n'est pas définie d'une manière quantitative, de même que les limites des interactions linéaire et quadratique.

Nous allons essayer de préciser le modèle qui s'appliquerait le mieux à l'arséniure de gallium.

III.4.d. Discussion : Analyse du couplage des excitons libres avec les phonons acoustiques et optiques dans GaAs

Il serait évidemment illusoire de vouloir déterminer le mode de couplage en se basant uniquement sur la forme des courbes d'absorption : lorentzienne, gaussienne ou exponentielle. Nous analyserons donc simultanément les largeurs de raies, les formes de courbes et leurs variations avec la température.

La largeur de raie Γ fournie par le premier modèle peut être calculée complètement sans paramètre ajustable (cf. formule (III.8)). La vitesse du son se calcule à partir des constantes élastiques du matériau ; en utilisant les valeurs fournies dans (⁵⁹), on trouve pour GaAs : $u = 3,5 \cdot 10^3$ m/s. La masse réduite M^* est de l'ordre de $0,6 m_e$, et une valeur typique du potentiel de déformation ΔE est de 6 eV (²⁹). On obtient alors pour la raie $n = 1$:

$$\Gamma_{\text{sec}}^{-1} = 0,34 \cdot 10^9 \cdot T_{\text{OK}}$$

et pour la largeur de raie :

$$(\hbar\Gamma)_{\text{meV}} = 0,2 \cdot 10^{-3} T_{\text{OK}}$$

A titre d'exemple, cette largeur est de l'ordre de 10^{-3} meV à 4°K, et de quelques 10^{-2} meV à 150°K. Ces valeurs sont très inférieures aux largeurs relevées expérimentalement qui sont de l'ordre du meV (cf. figure III.5).

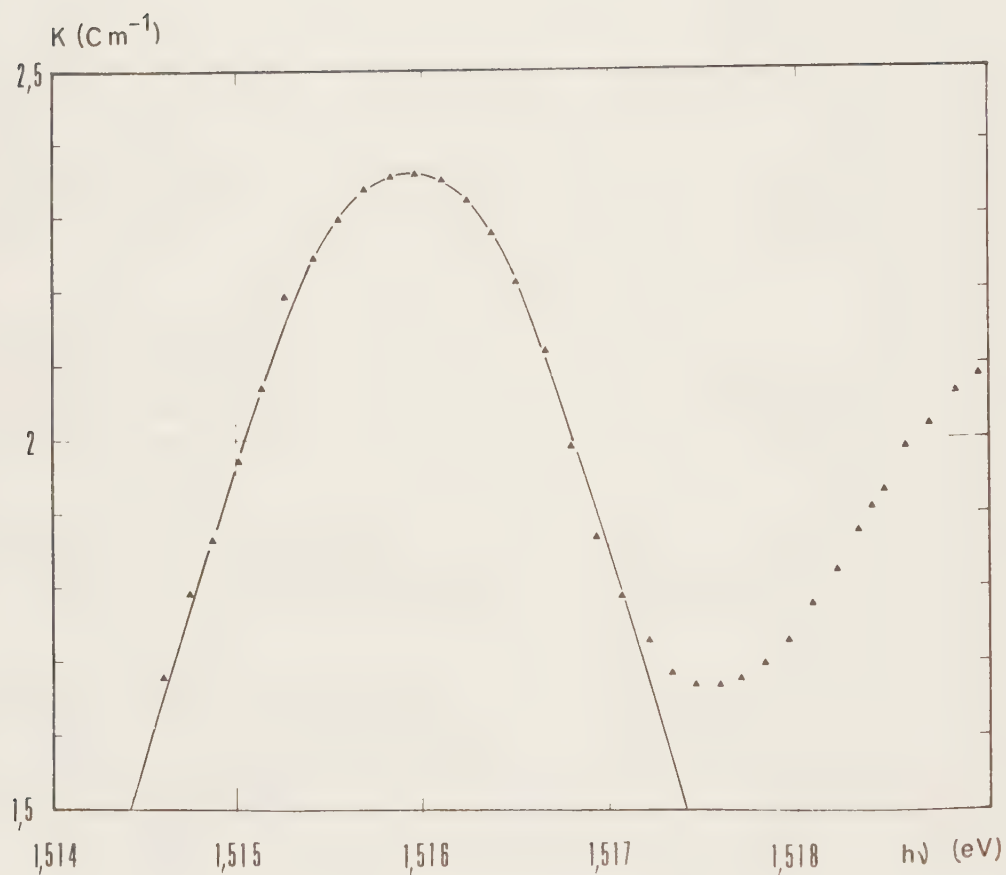


Figure III.6 - Forme gaussienne de l'absorption au voisinage du centre du pic excitonique ; la courbe continue représente la fonction :

$$K_{\text{cm}^{-1}} = 2,36 \cdot 10^4 \cdot \exp \left[\frac{h\nu - 1,5156}{2,2 \cdot 10^{-3}} \right]^2$$

avec $h\nu$ en eV.

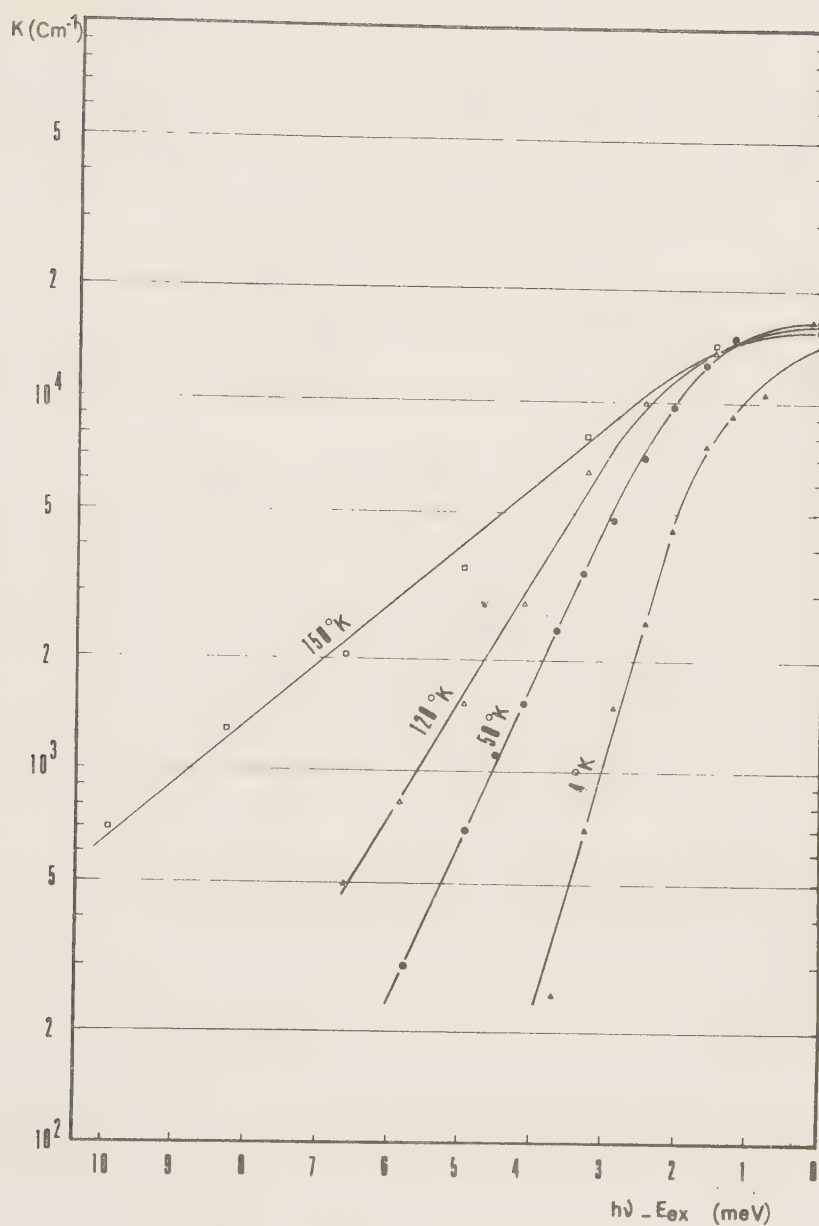


Figure III.7 - Courbes $\text{Log } K = f(h\nu - E_{\text{ex}})$ entre 4°K et 150°K
 (E_{ex} : énergie du maximum du pic excitonique)

Il apparaît donc que la diffusion sur les phonons acoustiques ne constitue dans GaAs qu'un facteur d'élargissement négligeable de la raie excitonique.

Il faut noter que nous avons ainsi utilisé, à priori, pour les phonons acoustiques le modèle des couplages faibles ; le résultat justifie pleinement cette hypothèse, et évite d'avoir à considérer pour ces phonons le modèle général.

L'effet d'élargissement principal peut alors être attribué aux phonons optiques. Il faut cependant vérifier que les autres résultats sont bien compatibles avec cette interprétation.

Au voisinage du maximum du pic excitonique, l'absorption peut être mise sous forme gaussienne comme le montre la figure (III.6) (au-dessus de 4°K, une telle analyse devient vite impossible à cause de la diminution relative de l'amplitude du pic). Lorsqu'on s'éloigne du centre de la raie, la forme gaussienne ne convient plus, mais une loi exponentielle est alors satisfaisante comme le montre la figure III.7. Ces observations sont parfaitement identiques à celles faites sur les matériaux I-VII ou II-VI.

Les pentes des régions linéaires des courbes $\log K = f(h\nu)$ de la figure III.7 fournissent les valeurs de $\frac{1}{\sigma}$ dans l'expression (III.11) ; nous avons regroupé dans le tableau suivant ces valeurs aux différentes températures pour un échantillon :

T °K	4	50	120	150
$(\frac{1}{\sigma})_{\text{meV}}$	0,65	1	1,4	2,25

D'après l'expression (III.12), on voit que :

lorsque $T \longrightarrow 0, \quad \sigma^{-1} \longrightarrow (\sigma_0^{-1} \cdot \frac{h\nu}{2} q)$

d'où : $\sigma_0^{-1} \cdot \frac{h\nu}{2} q \simeq 0,65 \text{ meV.}$

Dans GaAs, l'énergie des phonons optiques est de l'ordre de 30 meV, soit :

$$\sigma_0^{-1} \simeq 4 \cdot 10^{-2}$$

Ce coefficient $\frac{1}{\sigma_0}$ représente la force du couplage exciton-phonon ⁽⁵⁵⁾⁽⁶⁰⁾ ; il est difficile de le calculer théoriquement pour un matériau. Toyozawa ⁽⁵⁵⁾ donne une expression de σ_0 , basée sur la polarisation de l'exciton, dont tous les paramètres sont connus ; son application numérique conduit à des résultats aberrants : on devrait observer un renforcement du couplage dans des proportions considérables lorsqu'on passe des composés I-VII aux III-V.

Nous pensons qu'il est possible d'avoir une estimation très grossière de l'intensité du couplage exciton-phonon optique en considérant les coefficients de couplage électron-phonon et trou-phonon séparément ; ces coefficients s'écrivent ⁽⁴⁶⁾ :

$$\alpha = \frac{e}{\hbar} \left(\frac{m_e}{2\hbar v_q} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \cdot \left(\frac{m}{m_e} \right)^{1/2}$$

($\epsilon_{op} = 10,9$; $\epsilon_s = 12,6$ dans GaAs d'après ⁽⁶¹⁾).

Nous avons regroupé dans le tableau suivant les valeurs expérimentales de $\frac{1}{\sigma_0}$, et les valeurs calculées de α_{e-} et α_{t+} pour GaAs, ainsi que pour des composés I-VII et II-VI typiques : KI et CdS.

	σ_0^{-1}	α_{e-}	α_{t+}
KI	1,25 1	3,7 1	4,6 1
CdS	0,39 0,31	0,54 0,15	1 0,22
GaAs	0,04 0,032	0,059 0,016	0,16 0,036

Nous avons également fait apparaître sur ce tableau les rapports des diverses quantités obtenues en ramenant celles de KI à l'unité. On constate que $\frac{1}{\sigma_0}$ varie très grossièrement proportionnellement à α . L'hypothèse du couplage avec les phonons optiques dans GaAs semble donc plausible du point de vue quantitatif.

En utilisant les valeurs de σ à différentes températures, on peut déterminer l'énergie $\hbar v_q$ des phonons actifs (cf. III.12). On obtient,

./.

suivant les échantillons, des valeurs de $h\nu_q$ comprises entre 10 et 20 meV, c'est-à-dire nettement inférieures à l'énergie des phonons optiques (~ 30 meV) bien que l'ordre de grandeur soit convenable. Il existe, en fait, une assez grande incertitude sur la détermination de la pente de l'exponentielle qui n'apparaît que sur une décade environ (cf. figure III.7) ; il est également possible que l'on soit dans une zone où l'influence de la gaussienne se fasse encore sentir, les valeurs de σ^{-1} relevées seraient alors trop fortes, principalement aux hautes températures.

Physiquement, l'existence de ce couplage exciton-phonon signifie que l'énergie de l'exciton E_{ex} dépend de la configuration instantanée du cristal, soit : $E_{ex} = E_{exo} + aQ + bQ^2$, E_{exo} représentant l'énergie de l'exciton pour un cristal parfait. Les coefficients a et b traduisent les intensités respectives des couplages linéaires et quadratiques. La variable Q n'a pas, dans une telle expression, une signification physique précise, elle représente schématiquement l'écart entre le cristal réel et le cristal parfait ; une représentation complète nécessiterait vraisemblablement plusieurs coordonnées. Puisqu'on a envisagé des phonons optiques, la force de couplage est de nature électrostatique. La différence d'énergie ($E_{ex} - E_{exo}$) provient alors du champ de polarisation induit par le déplacement Q des ions. Compte tenu du principe de Frank-Condon, l'absorption se produit sans que le déplacement des ions n'ait le temps de se produire et l'élargissement de la raie traduit la répartition statistique, à un instant donné, des valeurs de Q à la température considérée. Cette remarque permet d'ailleurs de retrouver immédiatement la forme gaussienne dans le cas du couplage linéaire, la répartition des valeurs de Q étant elle-même gaussienne (⁵⁶). On obtient de même l'exponentielle pour un couplage quadratique. Dans le cas de l'émission, on peut faire le même raisonnement pour montrer que la bande d'émission aura une forme gaussienne exponentielle.

L'absence de décalage entre émission et absorption montre qu'aucune déformation sensible du réseau ne suit la création de l'exciton.

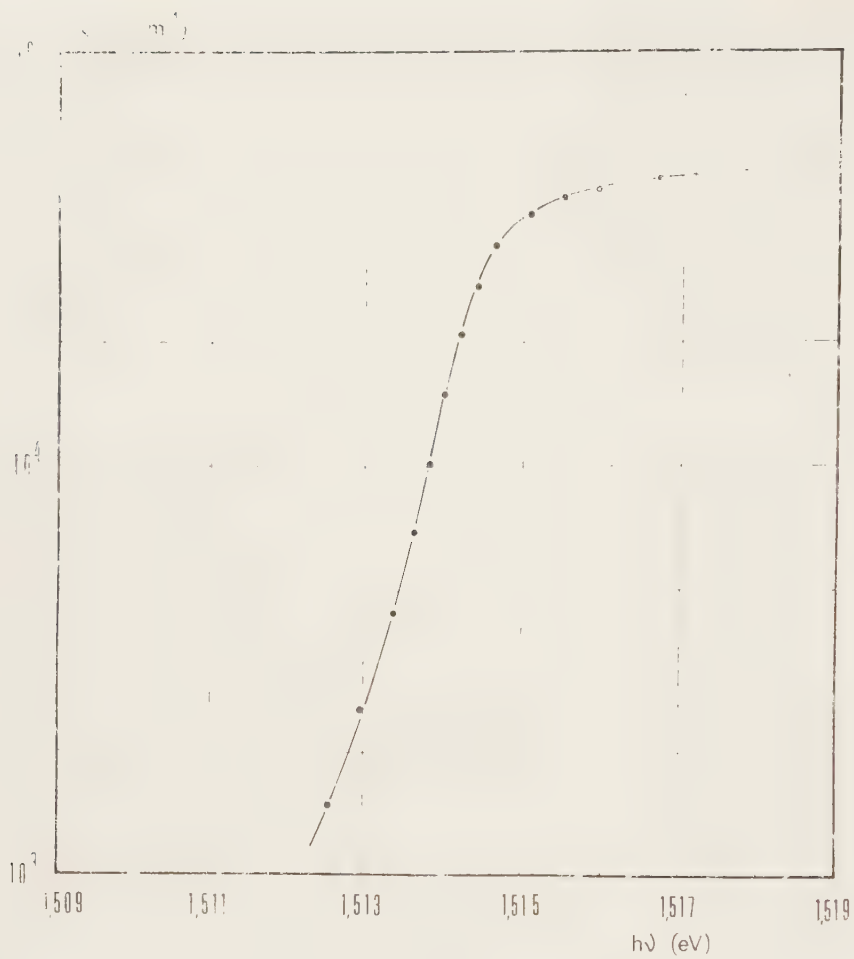


Figure III.8 - Absorption excitonique dans un échantillon moyennement dopé
 $(N \simeq 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3})$ à 4°K.

III.5. INFLUENCE DES DEFATS EXTRINSEQUES

III.5.a. Influence des porteurs libres

Nous avons porté, sur le tableau III.1, les positions du pic excitonique pour des échantillons contenant des nombres de porteurs libres N allant de 2.10^{14} à $3.10^{15} \text{ cm}^{-3}$. On constate qu'il n'y a pas de corrélation entre N et E_{ex} . Nous n'avons pas, non plus, observé de modification de la largeur du pic excitonique. Par contre, au-delà de $N = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, le minimum qui sépare le pic du continuum disparaît (cf. figure III.8). Cette observation est conforme à l'analyse des transitions excitoniques dans les matériaux moyennement dopés faite par Ayrault (⁶²) : l'effet d'écran diminue l'énergie de liaison, mais le caractère excitonique de la transition subsiste.

Finalement, les porteurs libres ne jouent un rôle appréciable qu'à partir d'environ 10^{16} cm^{-3} ; les résultats obtenus au-dessous de cette valeur ne semblent donc pas influencés par leur présence.

III.5.b. Influence des impuretés et autres défauts

Nous n'entrerons pas dans le détail des mécanismes par lesquels les impuretés ou les défauts de structure modifient le gap d'un semi-conducteur, cette analyse étant faite au chapitre V. Nous retiendrons simplement que des fluctuations statistiques d'impuretés peuvent modifier localement le gap E_g , avec une répartition des valeurs de E_g pouvant être, dans certains cas, assimilée à une gaussienne. La probabilité de trouver une valeur E_g dans un élément de volume déterminé, s'écrit alors :

$$P(E_g) = P_0 \cdot \exp \left[- \frac{(E_g - E_{g0})^2}{\Delta^2} \right]$$

E_{g0} étant le gap du semi-conducteur parfait, Δ le paramètre de la gaussienne.

Si on suppose que la longueur moyenne des fluctuations est grande devant le diamètre de l'exciton, on pourra écrire simplement :

$$E_{\text{ex}}(r) = E_g(r) - e_{\text{ex}}$$

Un tel mécanisme transforme une raie fine en une bande gaussienne comme celle qui apparaissait sur la figure III.6 : il est donc parfaitement plausible. De plus,

les largeurs observées (quelques meV) sont compatibles avec les paramètres des queues de bandes des cristaux massifs (cf. Chapitre V), la plus faible largeur traduisant la qualité supérieure des matériaux épitaxiaux.

Il est vraisemblable que, les cristaux n'étant pas parfaits, un tel mécanisme participe à l'élargissement de la raie. Cependant, il ne permet pas une interprétation totale du phénomène, dans la mesure où il ne provoquerait pas de variation avec la température ; les conclusions qualitatives concernant les couplages avec les phonons ne sont donc pas modifiées. Il resterait à déterminer la contribution propre des défauts extrinsèques. Par ailleurs, nous avons relevé une légère dispersion des résultats suivant les échantillons (cf. Tableau III.1) ; elle s'interprète comme des variations de leur qualité, un décalage global du pic provenant par exemple d'une contrainte moyenne existant au sein du matériau.

III.5.c. Déplacement de l'émission provoqué par les défauts

Un exciton, créé par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ en un point où $(E_g(r) - e_x) = h\nu$, peut se déplacer dans le cristal et atteindre une région où la bande interdite est plus faible avant de se recombiner en émettant un photon d'énergie $h\nu'$: $(E_g(r') - e_x)$ tel que $h\nu' < h\nu$. La différence d'énergie $(h\nu - h\nu')$ reste dans le réseau sous forme de phonons. Ce processus conduirait donc à un décalage de l'émission vers les basses énergies par rapport à l'absorption.

Il est possible de donner de ce décalage une description plus précise. En effet, considérons une bande d'absorption excitonique $K(h\nu)$ de forme quelconque ; il lui correspond, pour le cristal dans son ensemble, une densité d'état excitonique $D(h\nu) = C_{ste}.K(h\nu)$, si on suppose que chaque exciton a une énergie bien définie et que ces énergies varient d'un point à un autre. On peut admettre que les excitons se "thermalisent" avant de se recombiner, c'est-à-dire qu'au moment de la recombinaison, on aura un nombre d'excitons d'énergie $(h\nu)$ égal à :

$$\frac{D(h\nu)}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1}$$

comme $h\nu \gg kT$, le nombre de photons émis d'énergie $h\nu$ s'écrit :

$$I(h\nu) = \text{Cste.} K(h\nu) \cdot \exp \left[- \frac{h\nu}{kT} \right]$$

On trouve une formule liant l'émission à l'absorption (identique à celle de Van Roosbroek-Shockley pour les recombinaisons bande à bande) qu'il est possible d'utiliser pour rechercher le maximum de l'émission à partir de la courbe d'absorption en remarquant que l'on a :

$$\frac{dI}{dh\nu} = 0 \quad \text{pour} \quad \frac{dK}{K} = \frac{dE}{kT}$$

Ainsi, si l'élargissement n'était dû qu'à ce processus extrinsèque, le maximum de l'émission serait inférieur à 1,513 eV pour une bande d'absorption comme celle que nous observons autour de 1,5156 eV. L'absence de décalage tend alors à prouver qu'au contraire cet élargissement extrinsèque est faible.

Enfin, il faut remarquer que pour un tel processus, l'élargissement des raies $n=1$ et $n=2$ serait identique, ce qui ne semble pas vérifié expérimentalement ⁽⁴³⁾⁽³⁶⁾.

CONCLUSION

Nous avons vu qu'en utilisant une technique expérimentale basée sur l'utilisation de couches épitaxiales n/n^+ , il est possible d'étudier le pic excitonique en absorption avec une précision équivalant à celle obtenue en émission. Nous pouvons ainsi situer le pic excitonique à 4°K dans GaAs à 1,5156 eV $\pm$ 0,2 meV, valeur qui est en bon accord avec les résultats de photoluminescence. De plus, nous avons mis en évidence un élargissement du pic excitonique avec la température qui peut être attribué au couplage exciton-phonon.

L'analyse de la largeur du pic d'absorption nous a amené à éliminer la possibilité d'un couplage avec les phonons acoustiques ; par contre, un couplage fort avec les phonons optiques convient pour interpréter nos observations. Ainsi, on retrouve dans GaAs un comportement analogue à celui des composés I-VII ou II-VI, bien qu'affaibli comme le laissait prévoir le caractère moins ionique de la liaison.

L'étude du couplage exciton-phonon que nous avons esquissée, ne peut cependant pas être réalisée avec une grande précision par suite de la présence des défauts. Nous avons montré que ceux-ci pouvaient engendrer des bandes d'absorption gaussiennes semblables à celles provoquées par les phonons. La différenciation n'est possible que grâce aux variations en fonction de la température qui ne se comprennent que dans un modèle mettant en jeu les phonons.

Pour étudier d'une manière systématique le couplage exciton-réseau, il serait bon de reprendre des mesures à température variable sur des couches épitaxiales de pureté si possible améliorée ; mais il serait surtout intéressant de comparer les comportements de plusieurs semi-conducteurs, allant des IV-IV aux II-VI, afin de fixer exactement les paramètres qui déterminent les interactions des excitons avec les phonons optiques ou acoustiques.

CHAPITRE IV

ABSORPTION EXTRINSEQUE : I NIVEAUX PROFONDS

On sait que les imperfections, inévitablement présentes dans un cristal, y introduisent des états énergétiques qui s'ajoutent à ceux du cristal parfait. D'une manière arbitraire, on peut séparer ces niveaux d'énergie dans la bande interdite en deux catégories : les niveaux superficiels et les niveaux profonds. Dans ce chapitre, nous nous limiterons aux seconds.

Les transitions mettant en jeu des défauts ou des impuretés ont été étudiées d'une manière très complète dans les halogénures alcalins (centres de couleurs), ou dans les composés II-VI (ZnS). La nature des transitions, et de leur couplage avec le réseau, est bien connue dans ces matériaux grâce, en particulier, aux résultats de luminescence et d'absorption optique. En revanche, pour les semi-conducteurs comme GaAs, relativement peu d'études ont été faites en absorption optique et les résultats obtenus en luminescence sont souvent qualitatifs. L'explication de cette carence tient dans le fait que l'absorption et l'émission extrinsèque sont beaucoup plus faibles dans ces semi-conducteurs que dans les composés I-VII ou II-VI ; de plus, elles sont souvent masquées par les mécanismes intrinsèques.

En utilisant l'analyse des transitions intrinsèques faite dans les chapitres précédents, nous avons mis en évidence l'absorption extrinsèque dans GaAs ; nous l'avons ensuite analysée d'une manière quantitative, entre 4°K et l'ambiante, pour tenter de préciser la nature des transitions mises en jeu. Enfin, nous avons recherché le modèle de couplage avec le réseau applicable à ces transitions.

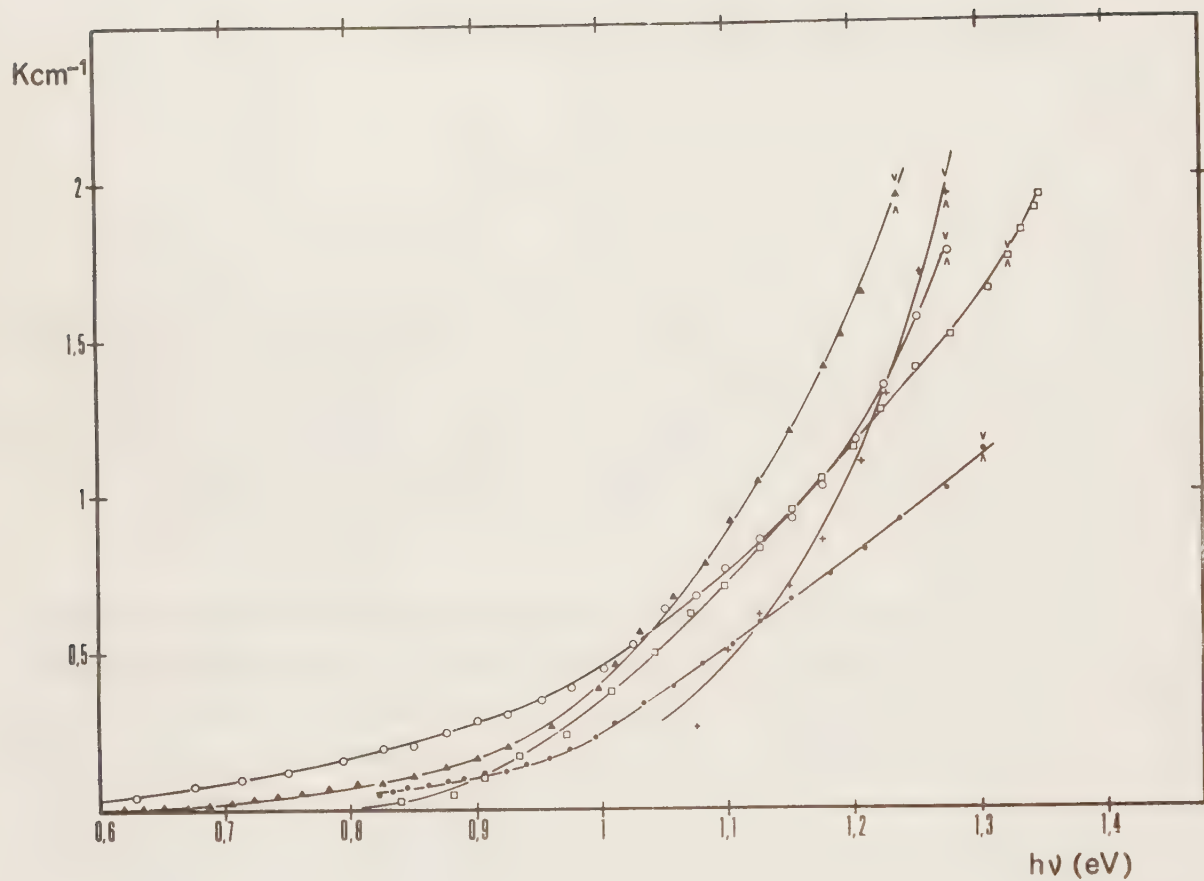


Figure IV.1 - Absorption résiduelle à 296°K dans cinq échantillons de type n :

- + échantillon n° 1 $N = 2,5 \cdot 10^{18}$ épaisseur $x = 2,62$ mm
- o échantillon n° 2 $N = 3,5 \cdot 10^{17}$ épaisseur $x = 1,30$ mm
- ▲ échantillon n° 3 $N = 5 \cdot 10^{16}$ épaisseur $x = 3,76$ mm
- échantillon n° 4 $N = 10^{16}$ épaisseur $x = 2,62$ mm
- échantillon n° 5 $N = 10^{15}$ épaisseur $x = 3,85$ mm

IV.1. MISE EN EVIDENCE DE L'ABSORPTION EXTRINSEQUE

L'absorption optique provoquée par les centres profonds a été observée précédemment dans de l'arséniure de gallium semi-isolant compensé, contenant donc des taux d'impuretés élevés (⁶)(¹⁸)(¹⁹), ou après irradiation par des neutrons (⁶³)(⁶⁴). Nous avons, au contraire, cherché à mettre en évidence les centres profonds sur des matériaux de toutes caractéristiques (semi-isolants, non dopés ou fortement dopés) en nous attachant plus spécialement aux matériaux les plus purs.

Dans ces conditions, on ne peut négliger l'absorption par les porteurs libres ; on doit la soustraire en utilisant les formules empiriques trouvées au chapitre II. En outre, en l'absence d'impuretés introduites volontairement en grande quantité, on peut s'attendre à observer des absorptions très faibles.

Nous avons porté sur la figure IV.1 les courbes d'absorption résiduelle $K(h\nu)$ obtenue à 296°K sur cinq échantillons de provenances différentes; leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	Provenance	Procédé de fabrication	Dopant	$N(\text{cm}^{-3})$
1	Radiotechnique	Bridgmann	Te	$2,5 \cdot 10^{18}$
2	Battelle	Czochralski	Te	$3,5 \cdot 10^{17}$
3	Radiotechnique	Bridgmann	-	$5 \cdot 10^{16}$
4	Radiotechnique	Bridgmann	-	10^{16}
5	Monsanto	-	O_2	10^{15}

Sur ces cinq échantillons, on observe, dans la région comprise entre 0,6 eV et 1,3 eV, une absorption croissante en fonction de $h\nu$. Il n'est pas possible que ce résultat traduise une erreur d'estimation de l'absorption due aux porteurs libres, celle-ci ne pouvant conduire qu'à un coefficient K décroissant en fonction de l'énergie (cf. Chapitre II). En outre, au-dessous de 1,3 eV, l'absorption intrinsèque bande à bande est parfaitement négligeable : il suffit, pour s'en rendre compte, d'extrapoler les courbes que nous avons obtenues au chapitre précédent. Nous verrons ultérieurement que les queues de bandes conduisent également à une absorption nulle dans la zone qui nous intéresse. Le mécanisme intervenant dans cette absorption résiduelle doit donc être considéré comme extrinsèque.

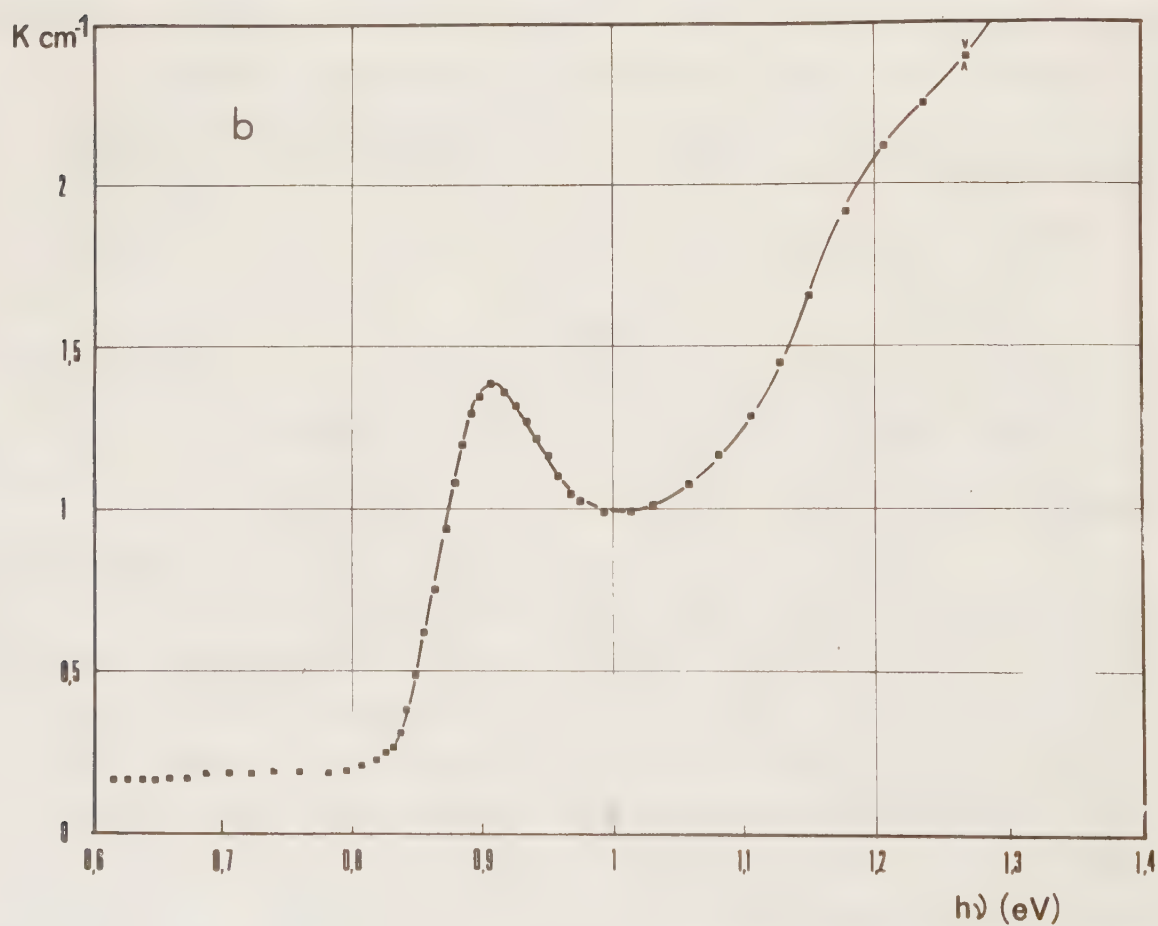
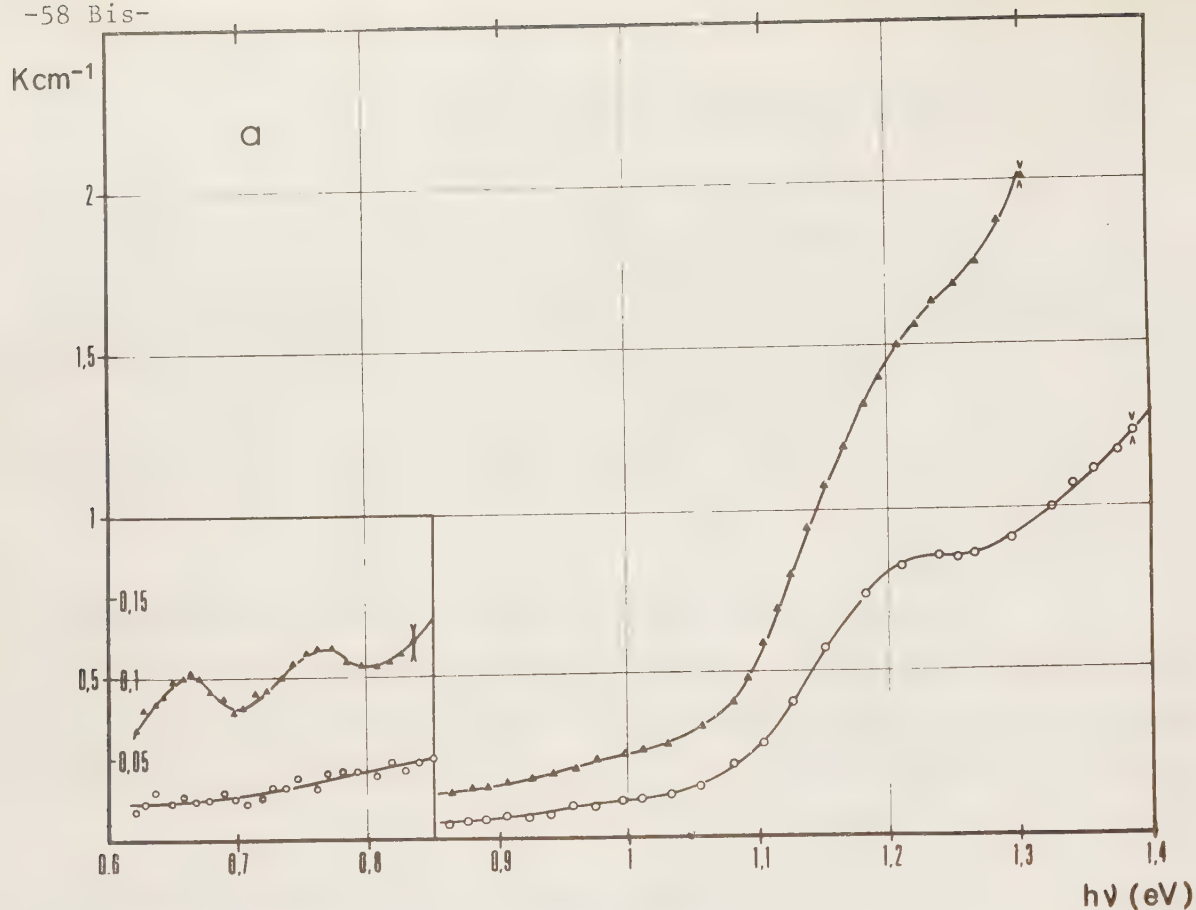


Figure IV.2 - Exemples d'absorption extrinsèque à 4°K entre 0,6 eV et 1,4 eV

- a) Echantillons type n non dopé : n°3 ($\blacktriangle$), n°4 (o)
- b) Echantillon n°6 dopé chrome

A basse température, on voit apparaître sur les courbes $K(h\nu)$, toujours après soustraction de l'effet des porteurs libres, une série de bandes ou de points d'inflexion. A titre d'exemple, nous avons porté sur la figure IV.2 des résultats typiques obtenus à 4°K sur trois échantillons. Pour l'ensemble des échantillons étudiés, nous avons relevé 5 bandes situées autour de 0,66 eV, 0,75 eV, 0,9 eV, 1,20 eV et 1,40 eV, les deux dernières se retrouvant dans tous les échantillons.

Nous étudierons ultérieurement ces bandes d'une manière systématique. Pour l'instant, nous retiendrons que l'absorption résiduelle dépend de la température ; cette constatation permet d'affirmer que l'on n'est pas en présence d'un phénomène de diffusion de la lumière sur des défauts. De même, il ne s'agit pas d'un phénomène de diffusion-absorption par des microprécipités de caractère métallique comme il s'en produit par irradiation neutronique des composés intermétalliques (⁶⁵)(⁶⁶)(⁶⁷). De tels précipités conduisent à une absorption variant en $(h\nu)^2$ mais insensible à la température.

La seule hypothèse vraisemblable consiste alors à admettre qu'il s'agit de transitions électroniques sur des défauts. Nous allons analyser la nature de ces transitions avant de rechercher l'origine des défauts sur lesquels elles se produisent. Pour cela, nous donnerons une description des divers modèles utilisables, puis nous rechercherons celui qui s'applique le mieux à chacune des bandes dans GaAs. L'essentiel de cette analyse se fera sur les bandes 1,20 eV et 0,9 eV qui sont les plus intenses et les mieux résolues.

IV.2 ANALYSE THEORIQUE DES DIVERS TYPES DE TRANSITIONS ASSOCIEES AUX DEFAUTS DANS UN SEMI-CONDUCTEUR

Si on regroupe les divers résultats obtenus sur des solides, isolants ou semi-conducteurs, on peut à priori considérer trois sortes de transitions extrinsèques :

- les transitions d'une bande continue vers un niveau de la bande interdite, ou l'inverse ; c'est le modèle auquel on pense immédiatement pour un semi-conducteur,
- les transitions entre deux niveaux localisés d'un même centre, modèle généralement envisagé dans les composés ioniques,
- enfin les transitions entre des niveaux discrets appartenant à deux centres différents.

Nous excluons, pour l'instant, les transitions qui font intervenir des bandes d'énergie extrinsèques plutôt que des niveaux discrets ; ces mécanismes se produisent dans des semi-conducteurs fortement dopés, et principalement pour des énergies voisines du gap. Nous envisagerons ce processus au chapitre suivant.

IV.2.a. Transitions entre un niveau et une bande continue

Une telle transition fait passer un électron d'un état lié localisé dans un état libre délocalisé qui est en même temps un état propre de l'impulsion. Pour les transitions directes qui n'impliquent pas de participation de phonons, on doit donc satisfaire à la conservation du nombre d'onde en même temps qu'à celle de l'énergie.

Ces processus ont été étudiés théoriquement d'une manière rigoureuse, dans le cas où le niveau envisagé est hydrogénoïde ⁽⁶⁸⁾⁽⁶⁹⁾⁽⁷⁰⁾. Ce modèle n'est certainement pas applicable aux niveaux profonds qui nous intéressent ici. Pour ceux-ci, il n'existe pas de formes rigoureuses simples des fonctions d'onde d'autant plus que l'on n'est pas certain que l'étendue de cette fonction soit suffisante pour pouvoir appliquer l'approximation de la masse effective. Le calcul des probabilités de transitions est alors impossible. Nous nous limiterons donc à des considérations qualitatives.

Tout d'abord, essayons de prévoir la forme de la courbe d'absorption $K(h\nu)$ pour des transitions d'un niveau accepteur profond d'énergie d'ionisation E_i vers la bande de conduction. La fonction d'onde $\phi(r)$ de l'état lié peut être décomposée sur la base des fonctions propres de l'impulsion, et, plus précisément, pour tenir compte de la périodicité du réseau, sur la base des fonctions de Bloch de la bande de valence $\psi_{vk}(r)$:

$$\phi(r) = \sum_k a(k) \cdot \psi_{vk}(r) \quad (\phi)$$

L'élément de matrice de la transition entre l'état $\phi(r)$ et un état de la bande de conduction représenté par la fonction de Bloch $\psi_{ck}(r)$ s'écrit :

./.

* Dans un modèle hydrogénoïde, les a_k seraient les transformées de Fourier des fonctions d'onde hydrogénoïde $H_n(r)$.

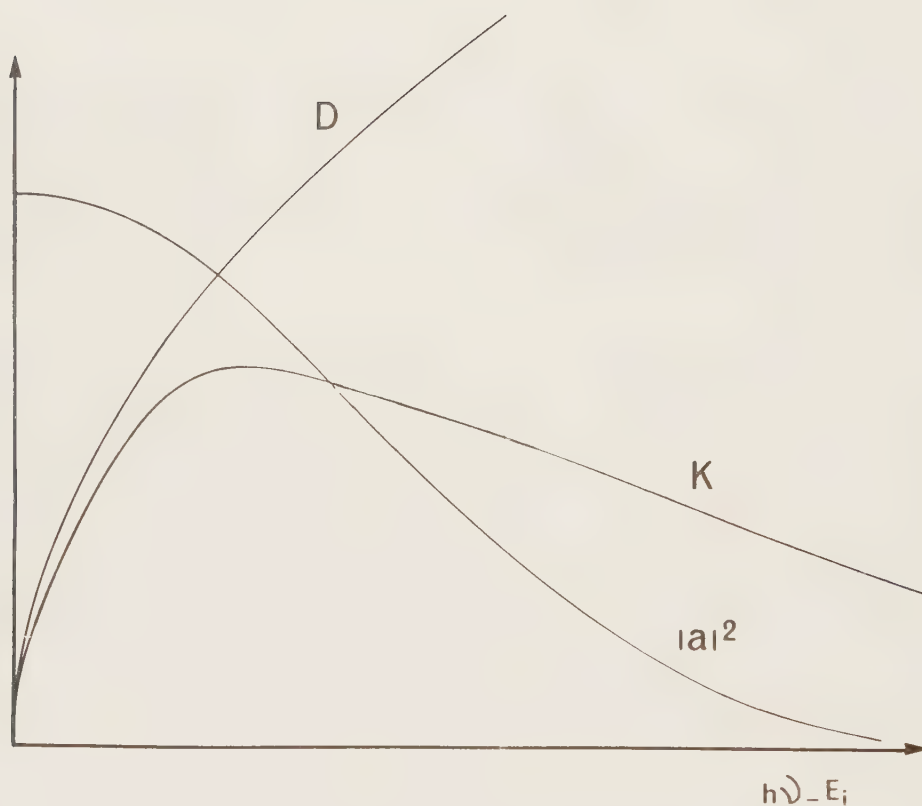


Figure IV.3 - Allure théorique de la courbe $K(h\nu - E_i)$ pour une transition entre un niveau localisé, d'énergie d'ionisation E_i , et une bande

D : courbe de densité d'états
 $|a|^2$: module de la fonction $a(k)$
 K : coefficient d'absorption

$$\langle \Psi_{ck} | H | \sum_k a(k) \Psi_{vk} \rangle = \sum_k a(k) \langle \Psi_{ck} | H | \Psi_{vk} \rangle$$

L'élément de matrice $\langle \Psi_{ck} | H | \Psi_{vk} \rangle$, qui couple la bande de valence à la bande de conduction, est non nul seulement si $k = k'$ (gap direct) ; de plus, on le suppose généralement indépendant de k . Nous le noterons P_{cv} . La probabilité de transition s'écrit alors :

$$P(k) = \text{cste.} a(k)^2 \cdot P_{cv}^2$$

En faisant intervenir la densité des états d'énergie $D(k)$ autour de k , on obtient le coefficient d'absorption sous la forme :

$$K(k) = \text{cste.} a(k)^2 \cdot D(k) \cdot P_{cv}^2$$

On transforme facilement $K(k)$ en $K(h\nu)$ si on suppose la bande de conduction parabolique, soit :

$$h\nu = E_i + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

$D(h\nu)$ prend aussi une forme simple :

$$D(h\nu) = \text{cste} (h\nu - E_i)^{1/2}$$

Nous avons schématisé sur la figure IV.3 l'allure de $D(h\nu)$ et de $K(h\nu)$ pour une forme quelconque de $a(k)$. Dans ce qui suit, nous allons essayer d'apporter des précisions sur la fonction $a(k)$.

Tout d'abord, en utilisant les relations d'incertitude, on peut relier l'étendue Δk de la fonction $a(k)$ dans l'espace des k , à la dimension moyenne de l'orbite de l'électron (ou du trou) dans l'espace réel Δr :

$$\Delta k \simeq \frac{1}{\Delta r}$$

on obtient alors une estimation de la largeur ΔE de la bande d'absorption :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 (\Delta k)^2}{2m_e^*} \simeq \frac{\hbar^2}{2m_e^* (\Delta r)^2} \quad (\text{IV.1})$$

numériquement :

$$\Delta E_{ev} \simeq \frac{50}{(\Delta r_{\text{\AA}})^2} \quad (\text{IV.2a})$$

Pour une transition entre un niveau donneur et la bande de valence, on pourrait faire exactement le même raisonnement. La fonction $D(k)$ serait alors la densité des états dans la bande de valence, et on aurait :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m_t^* (\Delta r)^2} \approx \frac{7}{(\Delta r_A)^2} \quad (\text{IV.2b})$$

On constate qu'à cause des différences des masses effectives des trous et des électrons, les bandes d'absorption sont beaucoup plus étroites dans le second cas.

Nous avons décomposé $\phi(r)$ sur les fonctions de Bloch d'une seule bande ; pour être tout à fait général, il faudrait mélanger des fonctions provenant à la fois de la bande de valence et de la bande de conduction (⁷¹). Cependant, cela ne modifierait pas les conclusions qualitatives que nous avons obtenues.

Pour aller plus loin dans la détermination de $K(h\nu)$, il faut se donner une forme pour $a(k)$, c'est-à-dire pour $\phi(r)$. Bien que l'approximation de la masse effective et de la constante diélectrique ne soit plus valable a priori, nous avons essayé de prendre pour $\phi(r)$ la fonction d'onde hydrogénoïde d'un état 1 S, mais sans rien préciser en ce qui concerne le rayon de l'orbite et l'énergie de liaison. Dans cette hypothèse, évidemment très grossière, $a(k)$ s'écrit (⁶⁹) :

$$a(k) = \text{cste.} \frac{1}{(1+k^2 r^2)^2}$$

r étant le rayon de l'orbite considéré ici comme un paramètre.

En reportant dans l'expression de $K(h\nu)$, avec $E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$, on obtient :

$$K(E_c) = \text{cste.} \frac{E_c^{1/2}}{\left[1 + \frac{2m_e^* r^2}{\hbar^2} \cdot E_c \right]^4}$$

Pour se rendre compte de l'allure d'une telle courbe, nous avons déterminé la valeur de E_c correspondant au maximum de K ; on trouve :

$$E_{c(\text{max})} = \frac{\hbar^2}{14m_e^* r^2}$$

./.

Finalement, si on rapproche cette expression de (IV.1), on obtient une relation entre la position du maximum et la largeur de la bande dans laquelle le paramètre r n'intervient plus :

$$E_{c \text{ max}} = \frac{\Delta E}{7}$$

ce qui montre que la bande d'absorption doit être très dissymétrique. Cette conclusion concorde bien avec les courbes théoriques fournies par Bebb (⁷²) dans le cadre de l'approximation de la masse effective à partir de la méthode QDM (Quantum Defect Method). On peut donc penser qu'elle est valable en dehors de la forme simple que l'on a utilisée pour $\phi(r)$.

Essayons de préciser la variation avec la température de la position de la bande d'absorption. Dans le cas d'un niveau accepteur, dont on pourrait décomposer la fonction d'onde uniquement sur les fonctions de Bloch de la bande de valence, on trouverait une variation de E_i identique à celle de la bande interdite puisque le niveau est alors lié à la bande de valence. Il en va de même pour un niveau lié à la bande de conduction. En fait, comme nous l'avons déjà signalé, les niveaux doivent être représentés par des mélanges de fonctions provenant des diverses bandes. Les variations avec la température dépendent alors de ce dosage, mais elles ne peuvent être nulles que si on effectue des transitions entre une bande et un niveau qui lui est attaché. Ce cas ne se produit en fait que pour des niveaux très superficiels ; par exemple pour des transitions donneur hydrogénéoïde $\longrightarrow$ bande de conduction.

La bande d'absorption doit également se déplacer lorsque le niveau de Fermi pénètre dans une bande. Pour GaAs (n), compte tenu de la faible masse effective des électrons, ce déplacement est important. (cf. § V.2).

En définitive, nous retiendrons quatre conclusions qualitatives, mais très générales, concernant le comportement de l'absorption associée aux transitions entre un niveau localisé et une bande continue :

- 1) l'absorption croît comme $(h\nu - E_i)^{1/2}$ pour $(h\nu - E_i)$ faible
- 2) la bande d'absorption, très dissymétrique, a une largeur fixée par les formules IV.2 a et b
- 3) cette bande doit se déplacer avec la température dans le même sens que le gap, mais avec une amplitude qui peut être plus faible
- 4) à basse température, elle doit suivre le mouvement du niveau de Fermi.

IV.2.b. Transitions entre deux niveaux discrets d'un même centre localisé.

Ce problème est beaucoup plus simple que le précédent, dans la mesure où il s'identifie aux cas des transitions sur des systèmes atomiques ou moléculaires. En outre, ce type de transitions est bien connu comme étant la règle générale pour les composés ioniques ; de ce fait, il a été étudié en détail, tant du point de vue expérimental que théorique.

On sait que, sans préjuger de la forme de la bande d'absorption, une transition entre deux états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ peut être caractérisée par sa force d'oscillateur f qui s'écrit dans l'approximation dipolaire :

$$f = \frac{8\pi^2 m_e v}{3h} |\langle i|r|f\rangle|^2$$

v est la fréquence de la transition et $\langle i|r|f\rangle$ l'élément de matrice dipolaire.

La connaissance de cette quantité permet de calculer l'intégrale $\int K(E)dE$ de la bande d'absorption. Comme nous l'avons signalé au chapitre précédent (cf. § III.7.b), les formules, connues pour les systèmes atomiques libres, doivent être modifiées de trois manières pour tenir compte de l'effet statique de la matrice solide :

- 1) par l'introduction de l'indice n du milieu,
- 2) en remplaçant la masse de l'électron libre m_e par la masse effective des particules si les deux niveaux sont délocalisés (cas de l'exciton)
- 3) par la différence qui peut exister entre le champ appliqué E_0 et le champ effectif E_{eff} au niveau du défaut. Si pour deux niveaux très délocalisés cette différence est nulle, elle peut être importante pour des orbitales localisées ; dans ce cas, on a ⁽⁵⁰⁾ : $\frac{E_{eff}}{E_0} = \frac{n^2+2}{3}$ (correction de Lorentz).

Finalement, si N_0 est le nombre de systèmes absorbants par unité de volume, on doit écrire :

$$\int K(E)dE = \left[\frac{1}{n} \left(\frac{E_{eff}}{E_0} \right)^2 \right] \cdot N_0 \cdot \frac{\pi e^2 h}{m_e \cdot c} \cdot f \quad (IV.3)$$

En plus de cet effet statique, qui se réduit à l'introduction de paramètres constants, il faut envisager le rôle des vibrations du réseau.

L'étude théorique de l'influence des phonons sur les transitions entre deux niveaux localisés d'un même centre a été faite, principalement, pour

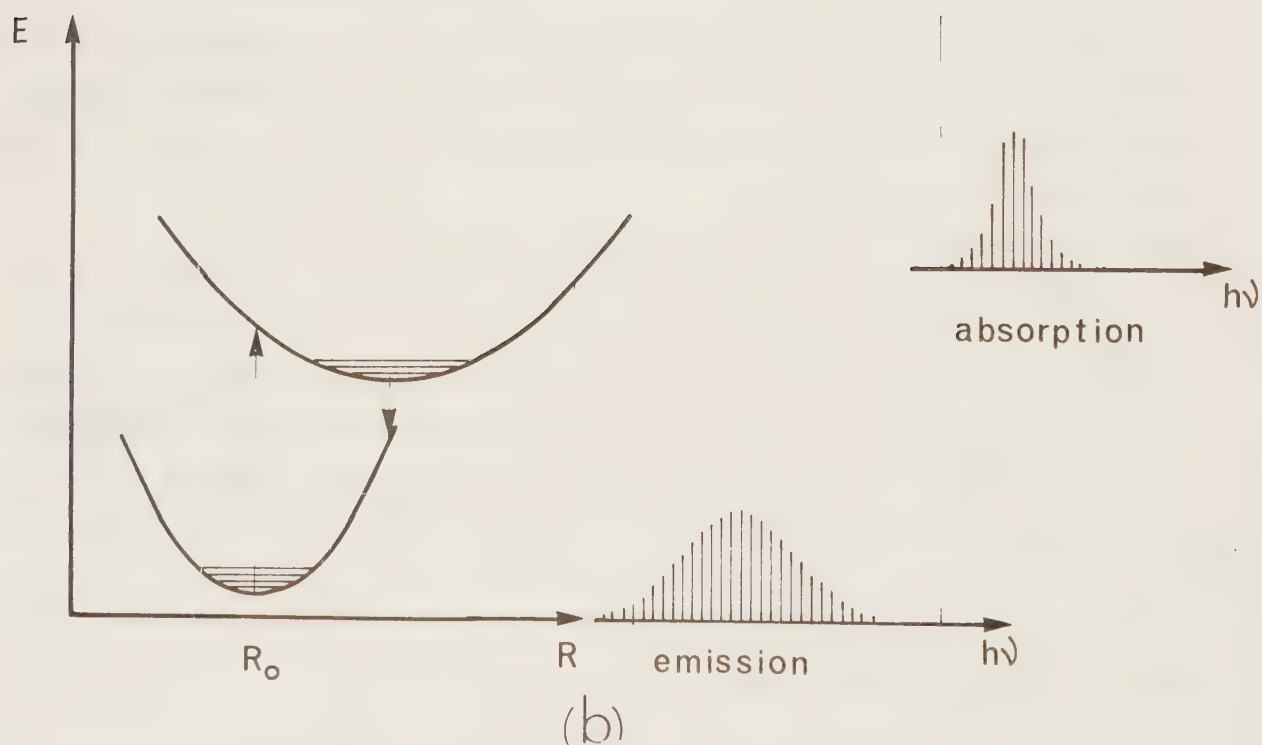
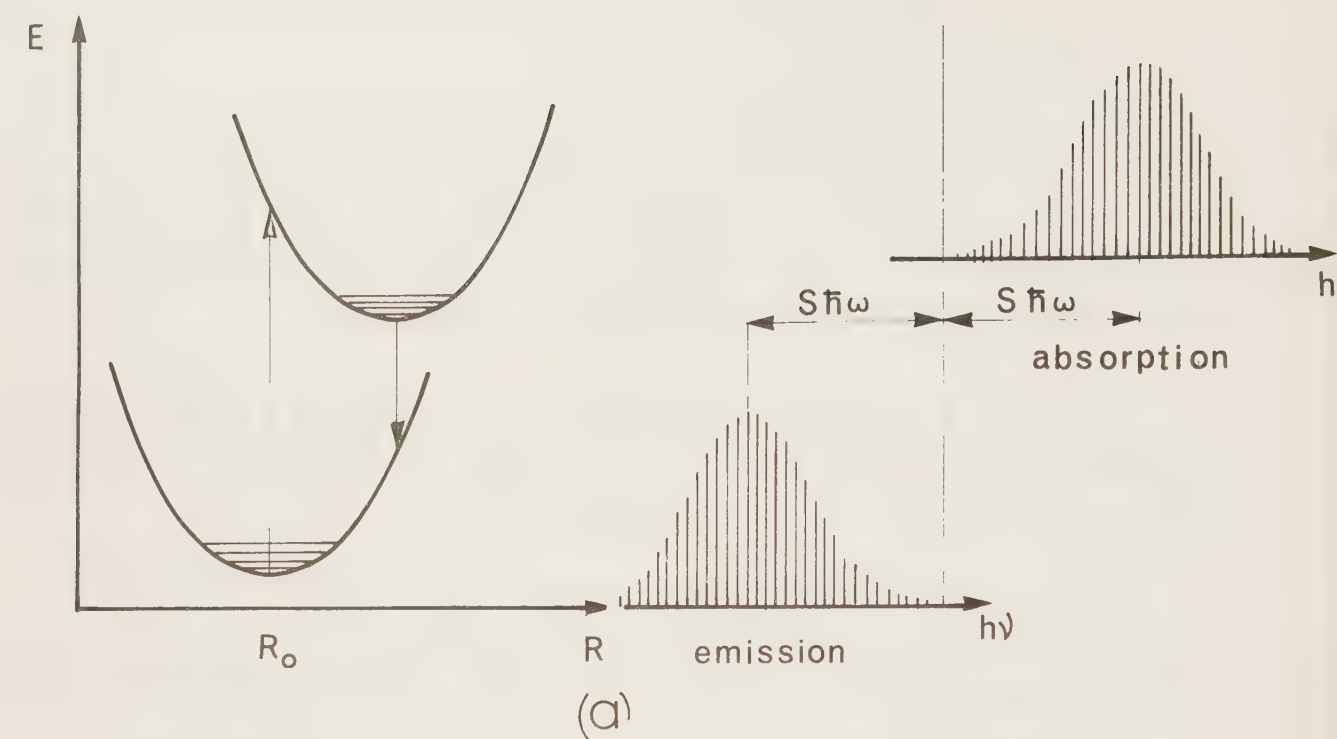


Figure IV.4 - Courbes de configuration $E(R)$ et forme des spectres d'absorption et d'émission correspondant :

- a) au couplage linéaire
- b) à un couplage quelconque dans l'approximation semi-classique.

rendre compte des bandes extrinsèques dans les cristaux ioniques ; mais les différents formalismes s'appliquent à tous les solides. Nous les résumerons ici brièvement pour en dégager les conclusions.

Dans l'approximation adiabatique (ou de Born-Oppenheimer) qui traduit le fait que le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des ions, on peut écrire la fonction d'onde du système dépendant des coordonnées r de l'électron et R des noyaux, sous la forme du produit d'une fonction électronique $\phi_i(r, R)$ par une fonction $u(R)$ correspondant au mouvement des noyaux :

$$\psi_{in}(r, R) = \phi_i(r, R) \cdot u_n(R)$$

Si on suppose, de plus, (approximation de Condon) que $\phi(r, R)$ varie lentement avec R , l'élément de matrice d'une transition entre les états $|\psi_{jn}\rangle$ et $|\psi_{im}\rangle$ s'écrit dans l'approximation dipolaire :

$$M = \langle \phi_f | r | \phi_i \rangle \cdot \langle u_n | u_m \rangle$$

L'élément de matrice : $r_{if} = \langle \phi_f | r | \phi_i \rangle$ doit être considéré ici comme une moyenne sur R ; les valeurs de R mises en jeu étant différentes dans l'état initial et dans l'état final, r_{if} ne coïncide pas avec r_{fi} , comme c'est généralement le cas en physique atomique.

L'énergie totale du système électron-réseau dépend des coordonnées R . Si on envisage un seul mode de vibration, il est possible de représenter schématiquement $E(R)$ sous la forme d'un diagramme de configuration identique à ceux utilisés avec les molécules (cf. figure IV.4)

Pour mener jusqu'à son terme le calcul, on doit faire des hypothèses simplificatrices :

- Approximation linéaire.

On assimile les courbes $E(R)$ à des paraboles de même paramètre au voisinage de leur minimum, ce qui se traduit par les relations :

$$E_g = \frac{1}{2} M \omega^2 (R - R_0)^2 \text{ pour l'état fondamental}$$

$$E_e = E_0 + \frac{1}{2} M \omega^2 (R - R_0)^2 + C(R - R_0) \text{ pour l'état excité}$$

M représente la masse des atomes en mouvement. Le coefficient C rend compte de l'importance du couplage linéaire (l'écart d'énergie $(E_e - E_g)$ varie linéairement avec R). Avec cette approximation parabolique, les vibrations du système dans les états fondamental et excité sont représentées pour des oscillateurs harmoniques de fréquence commune $\frac{\omega}{2\pi}$. Les fonctions $u_n(R)$ sont les solutions connues pour l'oscillateur harmonique ; il est alors possible de calculer la probabilité de passage de l'état n à l'état m :

$W_{nm} = |\langle u_n | u_m \rangle|^2$. Dans le cas particulier où $m = 0$, on a ⁽⁷³⁾ :

$$W_{n0} = \frac{S^n}{n!} e^{-S} \quad (\text{IV.4})$$

W_{n0} représente alors la probabilité que n phonons soient émis ou absorbés au cours d'une transition. S est un paramètre relié à C, il est égal au nombre moyen de phonons émis, ou absorbés, au cours d'une transition. Nous avons schématisé sur la figure IV.4 l'allure des spectres d'absorption et d'émission correspondant à $S = 20$. Dans la réalité, on observe un spectre continu assimilable à une distribution de Gauss dont la largeur à la température T est donnée par ⁽⁵⁰⁾.

$$\frac{1}{\langle E - E_{\max} \rangle^2} = S \cdot (h\nu) \coth \left(\frac{h\nu_q}{2kT} \right) \quad (\text{IV.5})^\oplus$$

$(h\nu_q = \hbar\omega$: énergie des phonons).

Cette approximation linéaire, pour laquelle le calcul quantique peut être mené à son terme, s'applique certainement pour les niveaux les moins localisés et, à la limite, aux transitions entre un niveau discret et une bande continue. Pour ces centres, on considère, en effet, que le mode de vibration important est un mode délocalisé, c'est-à-dire un mode du réseau parfait, peu sensible aux différents états du centre qu'il perturbe. Dans le cas particulier de l'interaction avec les phonons optiques, Hopfield ⁽⁷⁴⁾ a développé une théorie qui permet le calcul de S ; on trouve, si on considère un mode unique d'énergie $h\nu_q$ et de nombre d'onde q :

$$S = \frac{2\pi}{V} \frac{e^2}{h\nu_q} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{op}}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{|\rho_q|^2}{q^2} \quad (\text{IV.6})$$

avec : $\rho_q = \int e^{-iqr} \left[\rho_i(r) - \rho_f(r) \right] dr$

./.

⊕ On retrouve un comportement voisin de celui obtenu pour le couplage exciton-phonon (cf. formules III.9 et III.10) ; mais ici il y a un décalage important du maximum et une largeur de bande très supérieure à $h\nu$. Pour les excitons c'est l'élargissement de la raie sans phonon ($n=m$) qui avait été envisagé.

ρ_i et ρ_f représentent les densités de charge dans l'état initial et dans l'état final.

Pour des centres très localisés, l'énergie du mode de vibration prépondérant dépend le plus souvent de la configuration électronique du centre, donc de son état d'excitation. L'approximation précédente devient alors inutilisable.

- Le modèle semi-classique

En dehors de cette approximation linéaire, le calcul quantique complet est impossible. On suppose alors que l'état initial à basse température est quantique et l'état final classique, ce qui se justifie pour des nombres quantiques élevés. On admet de plus que toutes les transitions sont verticales, (cf. figure IV.4.b) c'est-à-dire que les ions n'ont pas le temps de se déplacer pendant la transition électronique (principe de Franck-Condon). Enfin, on suppose linéaire la région de la courbe de configuration de l'état final intéressé par les transitions. On montre alors facilement que les spectres d'absorption et d'émission sont gaussiens à 0°K ce qui traduit simplement la répartition gaussienne des probabilités de présence $P(R)$ de l'oscillateur harmonique dans son état fondamental. Lorsque la température augmente, cette forme gaussienne se conserve sensiblement, sa largeur à mi-hauteur W variant selon la loi ⁽⁷⁵⁾ :

$$W(T) = W(0) \cdot \left[\coth\left(\frac{h\nu_q}{2kT}\right) \right]^{1/2} \quad (\text{IV.7})$$

S'il s'agit d'une bande d'émission, $h\nu_q$ représente l'énergie de vibration $h\nu_e$ dans l'état excité et, pour une bande d'absorption, l'énergie $h\nu_g$ de l'état fondamental.

Ces résultats sont très voisins de ceux fournis par le couplage linéaire mais les bandes d'absorption et d'émission ne sont plus symétriques par rapport à la raie sans phonon (cf. figure IV.4).

Dans le cas des transitions entre un niveau localisé, donc fortement couplé avec le réseau, et un niveau délocalisé appartenant à une bande continue très peu couplée, le diagramme de configuration montre que la bande d'absorption doit être fine.

En conclusion, on peut retenir que les transitions entre deux niveaux localisés, appartenant à un même centre, conduisent à la formation

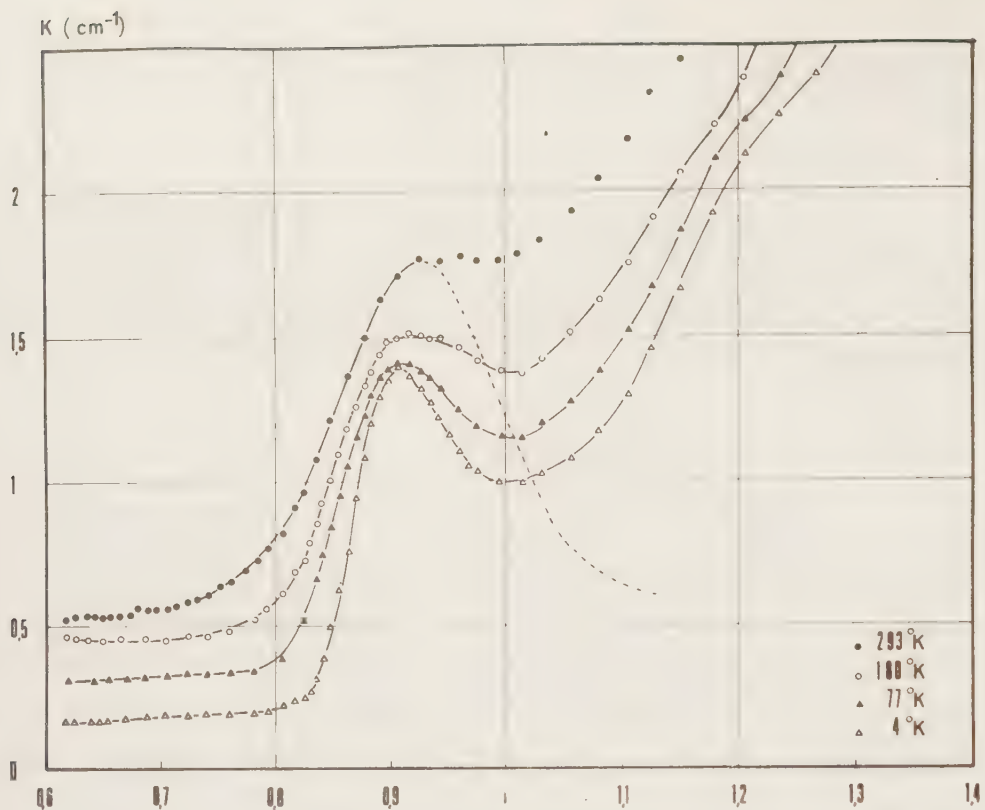


Figure IV.5 - Bande d'absorption à 0,9 eV pour T allant de 4°K à 296°K (échantillon n° 6 : type n dopé chrome)

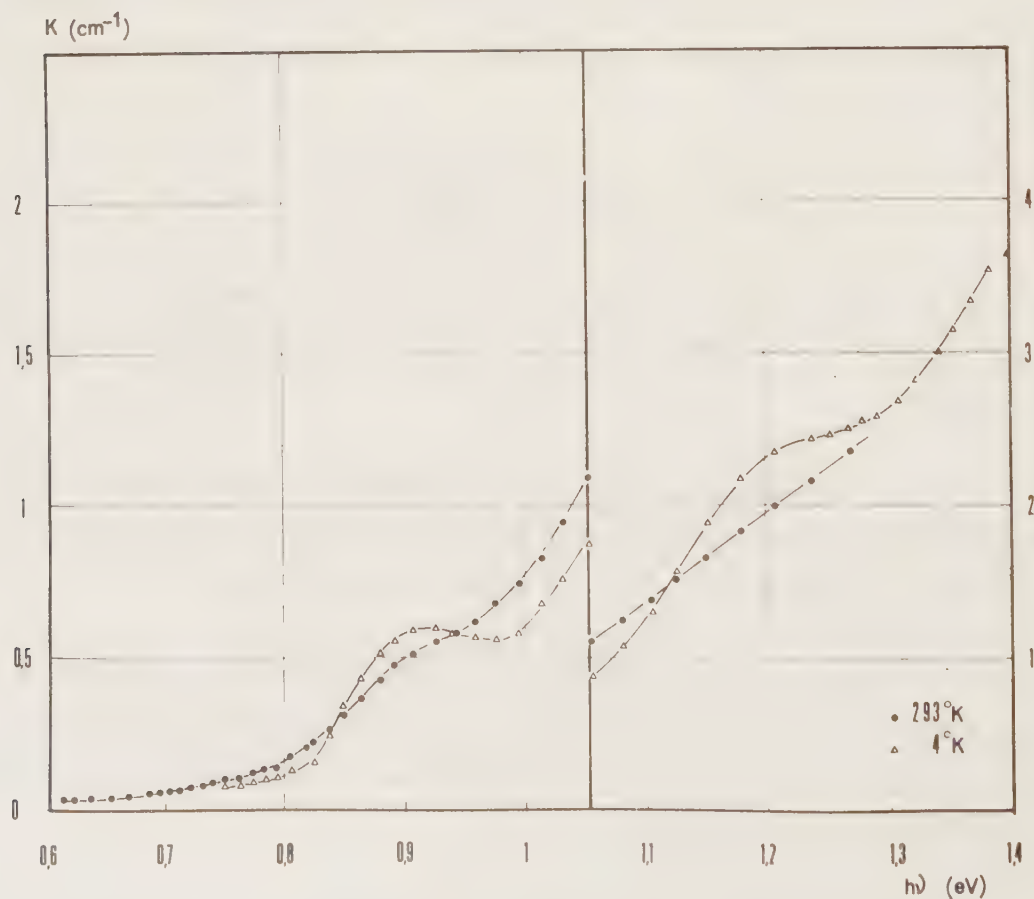


Figure IV.6 - Bande d'absorption à 0,9 eV pour T allant de 4°K à 296°K (échantillon n° 7 : type p).

d'une bande d'absorption gaussienne dont la largeur dépend de l'intensité du couplage avec le réseau. Par contre, quel que soit le couplage, les variations avec la température de cette largeur sont déterminées par des expressions identiques (IV.5 et IV.7). Il faut ajouter à cela que la position du maximum n'a aucune raison de suivre l'évolution du gap avec la température[♣] et que le niveau de Fermi ne joue aucun rôle dès lors que l'état initial est occupé.

IV.2.c. Transitions entre centres (transitions de paires)

De telles transitions ont été observées par des mesures de photoluminescence entre donneurs et accepteurs dans GaAs (⁷⁶)(⁷⁷) et dans GaP (⁷⁸) ; si E_A et E_D sont les énergies de liaison d'un accepteur et d'un donneur situés à la distance R l'un de l'autre, l'énergie de la transition sera :

$$E(R) = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (\text{IV.8})$$

Le dernier terme de cette expression représente l'énergie d'interaction coulombienne entre les centres de charges opposées.

Par suite de la dispersion des valeurs de R , on observera une bande d'absorption dont la largeur sera évidemment indépendante de la température. La forme de cette bande est déterminée par la répartition des valeurs de R , et par la variation de la probabilité de transition avec R . Cette probabilité est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde du donneur et de l'accepteur.

IV.3. RECHERCHE DU MODELE APPLICABLE AUX TRANSITIONS OBSERVEES DANS GaAs.

IV.3.a. Bande à 0,9 eV

Nous avons porté sur les figures IV.5 et IV.6 les courbes d'absorption, à différentes températures, de deux échantillons, l'un de type n ($n^{\circ}6$), l'autre de type p ($n^{\circ}7$), présentant tous les deux la bande 0,9 eV. A partir de ces figures, on peut faire les constatations suivantes :

./.

♣ A la limite pour un centre très localisé on retrouve le cas atomique, c'est-à-dire qu'il n'y a pratiquement pas de variation avec la température.

- variation de la position du maximum avec T.

Elle est faible, comme le montrent les valeurs regroupées dans le tableau ci-dessous (échantillon n°6) :

T°K	4	77	180	296
E _{max} eV	0,905	0,91	0,915	0,92

Le léger décalage vers les hautes énergies, lorsque la température augmente, n'a pas de signification physique ; il provient vraisemblablement du recouvrement avec la bande d'absorption suivante (1,20 eV). Cette absence de décalage en température ne s'accorde pas avec un modèle de transitions entre une bande et un niveau localisé.

- largeur de la bande à 4°K.

A 4°K, si on tient compte de l'existence du recouvrement avec la bande d'absorption suivante, on peut estimer que le pic est très grossièrement symétrique ; sa largeur à mi-hauteur, environ 80 meV, correspond, dans l'hypothèse d'une transition entre un niveau et une bande, à une orbite de 25 Å d'après la formule (IV.2a). Pour un tel rayon, l'approximation coulombienne s'appliquerait (⁷⁹), et il n'est alors pas possible d'interpréter la position à 0,9 eV de ce niveau.

En outre, la symétrie approximative du pic ne concorde pas avec ce que nous avons dit précédemment (cf. § IV.2.a) pour de telles transitions.

- Variation de la largeur du pic avec T.

A 296°K, cette largeur, toujours en supposant le pic symétrique, est d'environ 170 meV, soit le double de la valeur à 4°K, ce qui traduit un fort couplage avec le réseau.

- Influence de la position du niveau de Fermi.

En comparant les courbes obtenues sur les deux échantillons, on constate que, lorsque le niveau de Fermi passe de la bande de conduction (échantillon n°6) à la bande de valence (échantillon n°7), il n'y a pas de modification de la bande d'absorption. Une telle observation va encore dans le sens de l'impossibilité de transitions : niveau $\longrightarrow$ bande de conduction, ou bande de valence $\longrightarrow$ niveau.

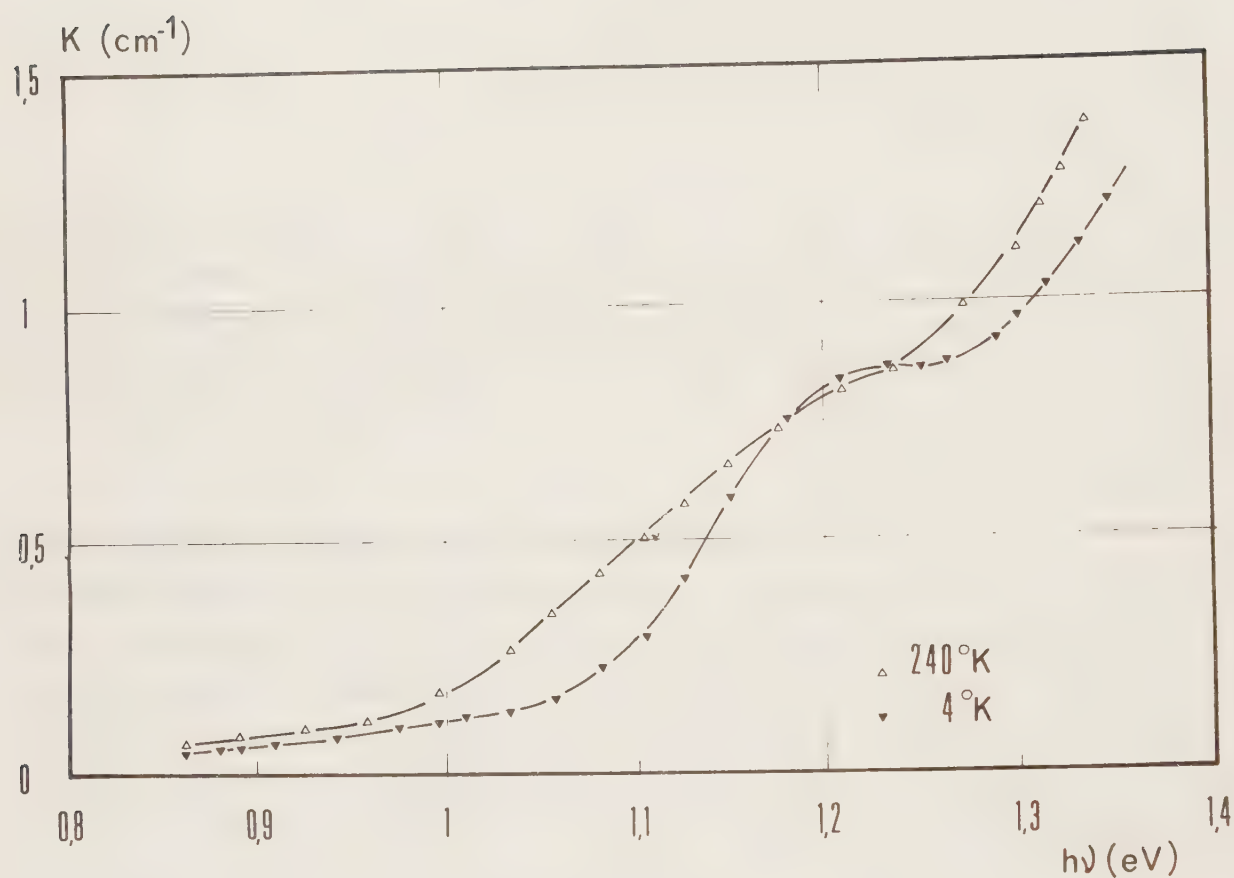


Figure IV.7 - Bande d'absorption à 1,20 eV pour $T = 240^\circ\text{K}$ et 4°K
(échantillon n° 4)

Finalement, la bande à 0,9 eV ne peut pas être attribuée à des transitions mettant en jeu une bande continue ; il est vraisemblable qu'elle correspond plutôt à des transitions entre l'état fondamental et un état excité d'un centre localisé. Ce centre est occupé aussi bien dans les matériaux de type n que de type p.

IV.3.b. Bande à 1,20 eV

On peut faire la même analyse que pour la bande précédente. Cependant, comme le montre la figure IV.2, le recouvrement avec les bandes de plus hautes énergies est important ; il empêche de mettre en évidence la partie décroissante de la courbe $K(h\nu)$: on atteint seulement une zone de dérivée nulle, située autour de 1,20 eV. Ce mélange de plusieurs bandes s'accroît à hautes températures. De l'analyse des courbes, il se dégage les conclusions suivantes :

- Variation de la position avec T.

Nous avons porté, sur la figure IV.7, les courbes $K(h\nu)$ à 4°K et 240°K pour un échantillon de type n. Sur cet échantillon, la bande à 1,20 eV est encore visible à 240°K ; il ne semble donc pas y avoir de décalage avec la température. Cette conclusion sera confirmée ultérieurement par l'analyse de la forme des courbes.

- Influence du niveau de Fermi.

Cette bande, présente dans tous les échantillons n jusqu'à $N \approx$ quelques 10^{17} cm^{-3} , se retrouve aussi dans les échantillons de type p (cf. figure IV.6).

- Forme de la courbe.

Il n'est pas possible de déterminer une largeur à mi-hauteur de la bande à 4°K, mais on peut affirmer, comme pour la bande 0,9 eV, qu'elle varie beaucoup avec la température. Enfin, il n'apparaît toujours pas de zone de variations en $(h\nu - E_i)^{1/2}$ au voisinage du seuil.

Ces constatations conduisent à envisager, pour cette bande aussi, un modèle de transitions localisées entre deux états d'un même centre.

IV.3.c. Autres centres

Il n'est pas possible de faire une analyse équivalente des bandes à 0,66 eV et 0,78 eV qui ne sont visibles qu'à très basse température, et pour lesquelles on a une incertitude importante à cause de leur très faible amplitude. De même, pour étudier convenablement la bande à 1,40 eV, il faut soustraire la contribution de la bande à 1,20 eV ; nous le ferons ultérieurement et nous verrons alors qu'un modèle identique aux précédents permet d'interpréter son comportement.

IV.3.d. Discussion

A notre connaissance, nous rapportons ici la première observation, par absorption optique, de transitions entre deux niveaux localisés d'un même centre dans GaAs. De tels processus sont, en revanche, bien connus dans les composés II-VI et I-VII.

En luminescence, des mécanismes voisins ont été envisagés par Williams (¹²)(⁸⁰) dans GaAs (n), et par Hwang (¹³) pour des échantillons p. Dans les deux cas, ces auteurs considèrent des recombinaisons entre un niveau donneur et un niveau accepteur, en supposant les deux défauts en position de plus proches voisins ; on peut alors considérer qu'il s'agit d'un centre complexe mais unique. Hwang suppose l'existence du complexe $V_{As}:Acc$ dans les échantillons p, et Williams du complexe $V_{Ga}:D$ pour les échantillons n (les symboles V_{Ga} et V_{As} représentent respectivement une lacune de gallium et d'arsenic, Acc et D représentent les atomes accepteur et donneur).

Par ailleurs, nous avons mentionné précédemment que quelques auteurs avaient déjà observé l'absorption extrinsèque dans des cristaux de GaAs très impurs ; les interprétations qu'ils en donnent ne vont pas dans notre sens, ceci bien que les résultats expérimentaux soient voisins. Par exemple, une bande que nous situerions à 1,20 eV apparaît sur les courbes de Sturge (⁶) et de Omel'Yanovskii (¹⁸). Sturge considère que les seuils d'absorption associés à chaque raie varient comme $(h\nu - E_i)^2$; il interprète ainsi sa courbe expérimentale comme une suite de zones paraboliques, les E_i définissant les énergies d'ionisation des niveaux. Physiquement, d'après les résultats de photoconductivité, on sait que la probabilité d'ionisation d'un centre chargé négativement peut avoir une croissance lente au voisinage du seuil E_i (⁸¹).

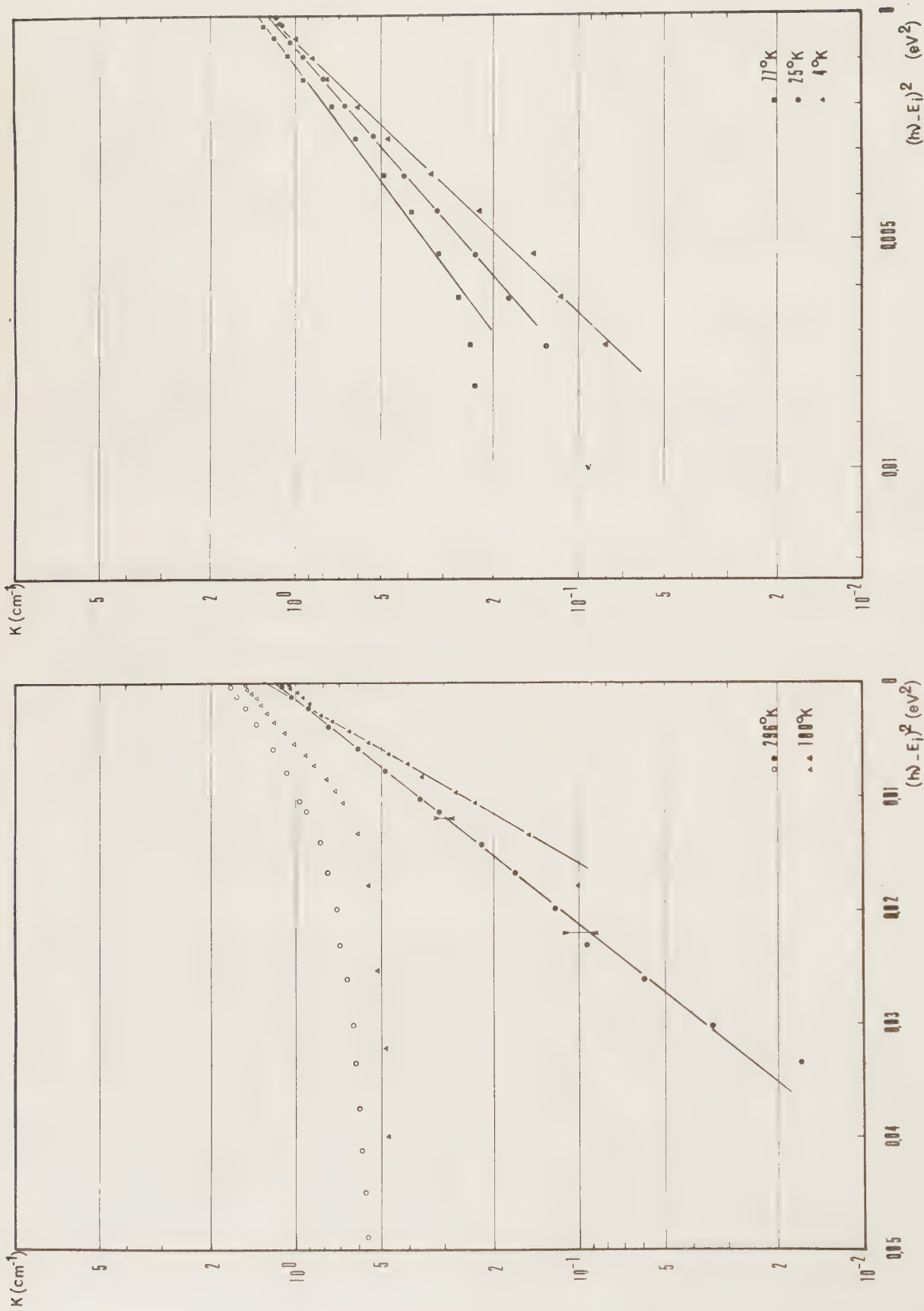


Figure IV.9

Figure IV.8

Courbes $\log K = f(h\nu - E_i)^2$ entre 296°K et 4°K pour $h\nu < E_i$

Les points pleins représentent les valeurs obtenues en retranchant l'absorption par les porteurs libres de l'absorption mesurée (points vides)

Cet effet a été mis en évidence dans des cas bien particuliers de dopage du silicium par des métaux de transitions. Nous pensons qu'il est fort improbable que tous les centres possèdent cette même propriété. En outre, pour que ce modèle ait une signification physique, il faut supposer constantes ou nulles les contributions des bandes les plus profondes au niveau du seuil d'une bande moins profonde. Cette hypothèse nous paraît difficilement justifiable pour l'ensemble des bandes. Enfin, dans ce modèle, on ne rend pas compte du couplage avec le réseau ; la variation de la forme de la courbe avec la température est interprétée comme une variation de E_i avec T .

La différence des interprétations provient de ce qu'aucun des auteurs cités n'a effectué une étude systématique de l'absorption extrinsèque, leurs méthodes expérimentales ne permettant sans doute pas de faire des mesures précises, à toutes les températures, sur des échantillons non compensés.

Nous allons voir que l'étude du couplage avec le réseau confirme le modèle des transitions localisées.

IV.4. ETUDE DU COUPLAGE AVEC LE RESEAU

Nous avons vu précédemment (cf. § IV.2.b.) comment doit se traduire le couplage avec le réseau des transitions localisées. Afin de s'assurer si ces prévisions théoriques s'appliquent à GaAs, nous avons étudié la forme des courbes $K(h\nu)$, et leur évolution avec la température, pour les différents centres.

IV.4.a. Centre 0,9 eV

La figure IV.8 représente les courbes $\text{Log } K = f(h\nu - E_i)^2$ à 296°K et 180°K pour l'échantillon n°6, E_i a été choisi égal à 0,91 eV. Si on retranche de K l'absorption par les porteurs libres ($n \simeq 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), on obtient les courbes corrigées de la figure IV.8 ; ces courbes s'assimilent à des droites avec une bonne précision. La figure IV.9 représente les mêmes courbes corrigées obtenues à 77°K, 25°K et 4°K. Une conclusion équivalente peut être tirée, quoique l'accord entre les points expérimentaux et les droites soit moins bon.

Le coefficient d'absorption K peut donc s'écrire sous forme gaussienne :

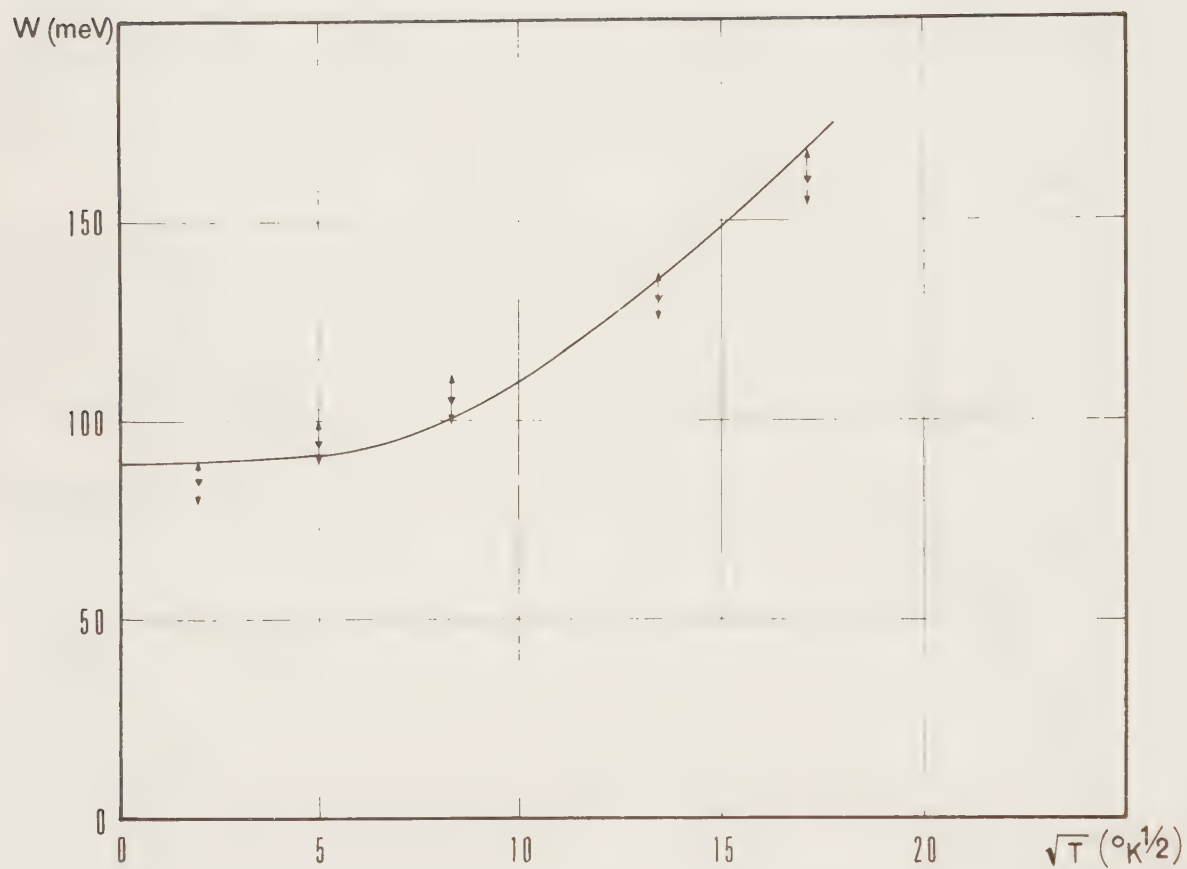


Figure IV.10 - Variation de la largeur à mi-hauteur W de la bande à 0,9 eV en fonction de la température. La courbe continue représente la fonction $W_{\text{meV}} = 90 \left[\coth \frac{13}{2kT} \right]^{1/2}$ avec kT en meV

$$K = K_o \cdot \exp \left[- \frac{(E_i - h\nu)^2}{\alpha^2} \right]$$

Nous avons porté, dans le tableau suivant, les valeurs de K_o et α aux différentes températures, ainsi que la valeur de la largeur à mi-hauteur $W = 1,66\alpha$.

T °K	4 °K	25 °K	77 °K	180 °K	296 °K
K_o cm ⁻¹	1,30	1,2	1,1	1,30	1,17
α meV	51	57	63	79	92
W meV	85	95	105	131	154

La figure IV.10 montre que la courbe $W = f(T)$ peut être représentée par une loi de la forme :

$$W = W_o \cdot \left[\coth \frac{h\nu_q}{2kT} \right]^{1/2}$$

avec $W_o = 90$ meV

et $h\nu_q = 13$ meV

L'écart entre les points expérimentaux et la courbe théorique n'excède pas ± 5 meV, ce qui constitue une valeur vraisemblable de l'incertitude sur W .

Quel que soit le modèle du couplage envisagé, les lois de variation $W(T)$ ont la même forme (cf. formules IV.5 et IV.7) ; en particulier, l'argument de la coth définit toujours l'énergie de vibration du centre dans son état fondamental. Pour ce centre, on aurait donc : $h\nu_q \simeq 13$ meV. Cette valeur tombe dans le domaine énergétique des phonons longitudinaux acoustiques (LA) de GaAs (cf. figure II.1) ; il n'est donc pas possible de conclure d'une manière rigoureuse s'il s'agit d'un mode localisé ou résonnant. Cependant, on peut penser qu'un mode localisé est plus vraisemblable car le couplage avec les phonons acoustiques est faible. Pour avoir une indication plus précise sur le type de couplage, il faudrait connaître le spectre d'émission de ce centre. D'après le modèle en courbe de configuration (cf. figure IV.4), on peut prévoir que le décalage de l'émission vers les basses énergies sera supérieur à la demi-largeur de la bande d'absorption à 296°K, c'est-à-dire à 100 meV environ (cf. figure IV.5).

Nous avons vu que l'intégrale de la courbe $K(h\nu)$ est proportionnelle à la force d'oscillateur, et au nombre de centres absorbants ;

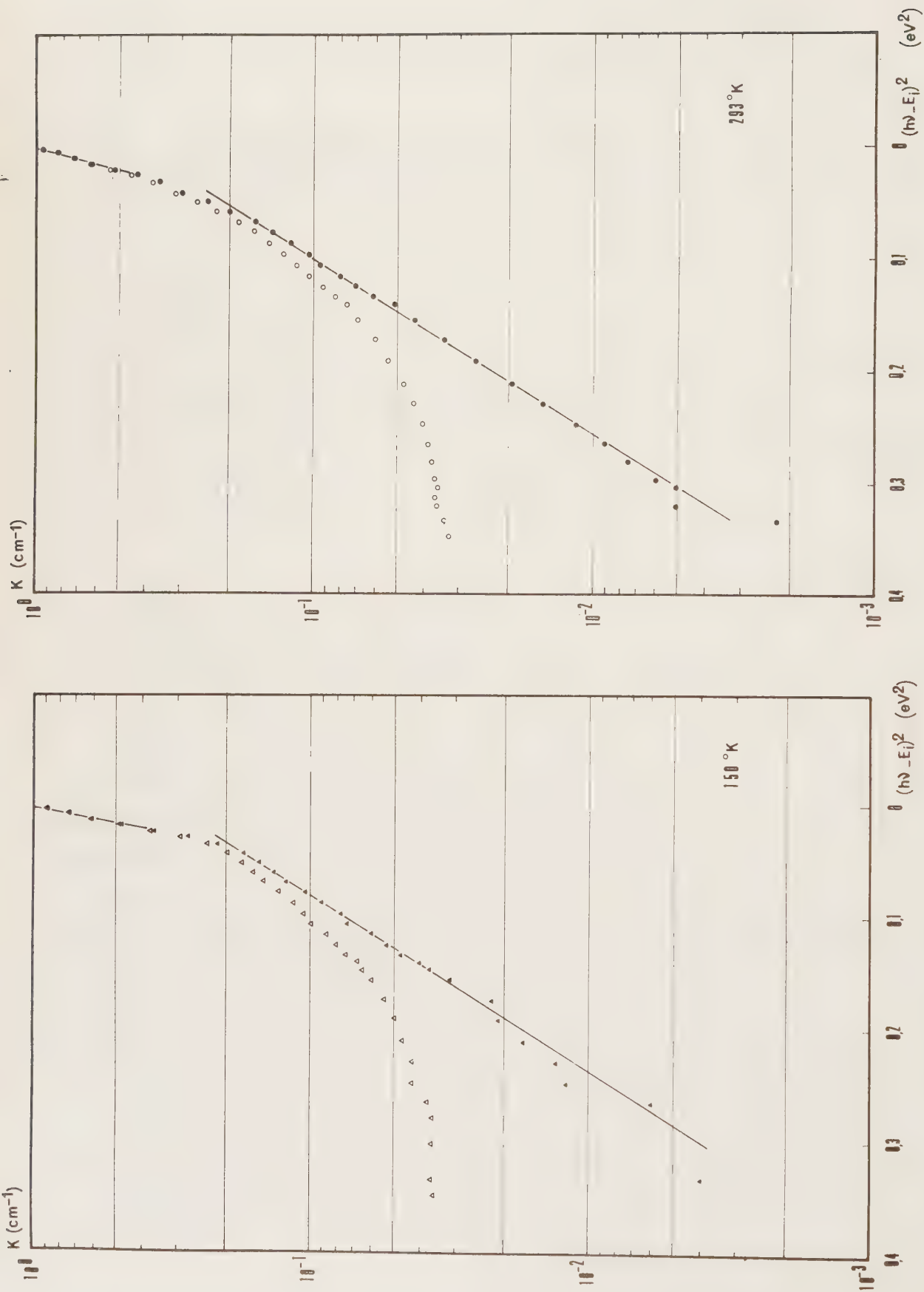


Figure IV.12

Courbes $\text{Log } K = f(h\nu - 1,20 \text{ eV})^2$, échantillon n° 8 (type n non dopé)

Figure IV.11

Les points pleins représentent les valeurs obtenues en retranchant l'absorption due aux porteurs libres de l'absorption mesurée (points vides).

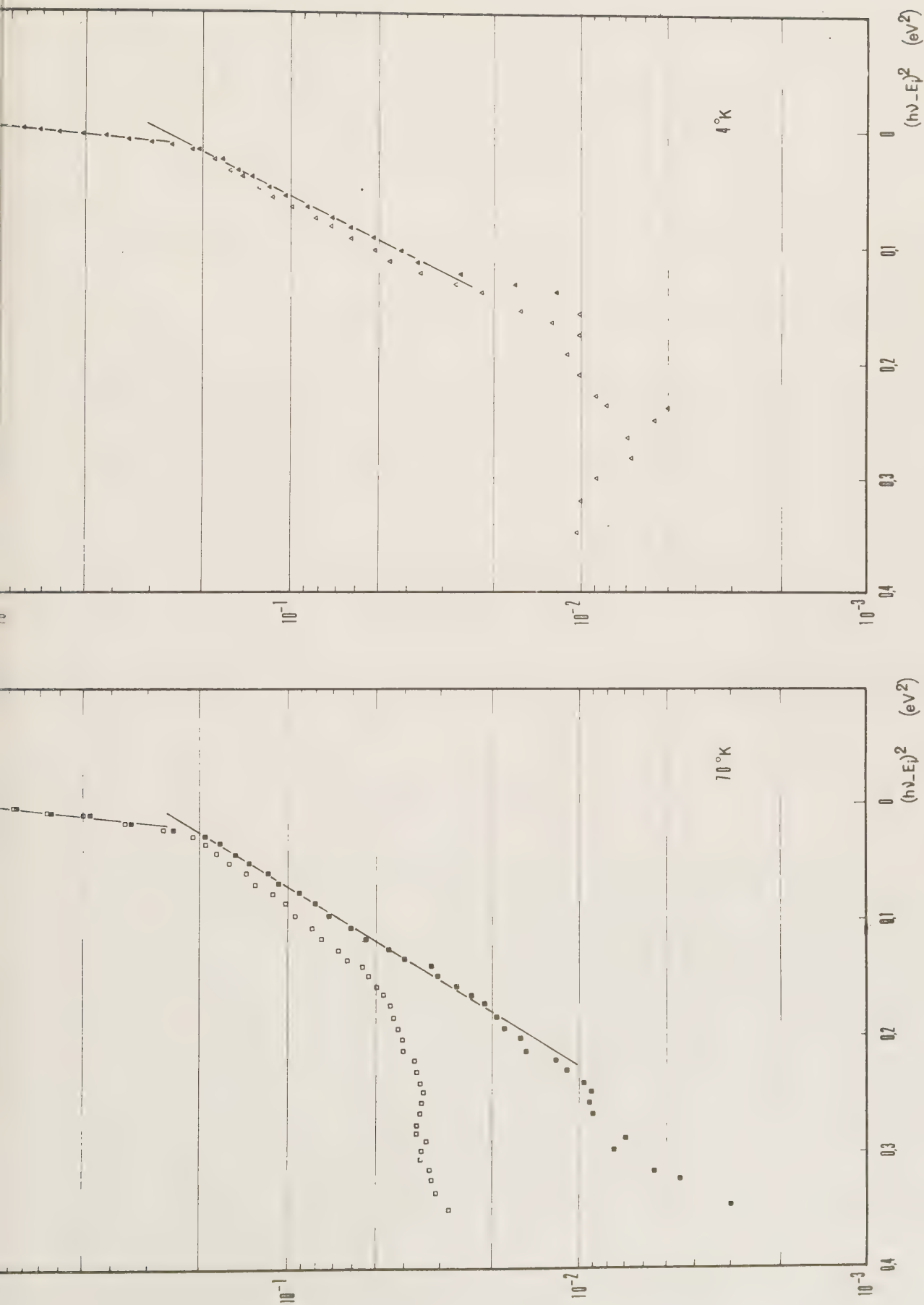


Figure IV.13

Courbes $\text{Log } K = f((h\nu - E_g)^2)$, échantillon n° 8 (type n non dopé)

Figure IV.14

Les points pleins représentent les valeurs obtenues en retranchant l'absorption due aux porteurs libres de l'absorption mesurée (points vides).

faute de connaître l'une au moins de ces deux quantités, on ne peut vérifier la relation (IV.3). Cependant comme la force d'oscillateur est toujours inférieure à 1, on peut déterminer le nombre minimum des centres responsables de cette bande en posant $f = 1$. Si on suppose, en outre, les orbites suffisamment bien localisées pour qu'on puisse utiliser dans (IV.3) la correction de Lorentz (cf. § IV.2.b.) et la masse réelle de l'électron, on obtient :

$$N_{\text{cm}^{-3}} = 0,87 \cdot 10^{17} \cdot \frac{n}{(n^2+2)^2} \cdot \frac{1}{f} \cdot K_0 \cdot W \quad (\text{IV.9})$$

puisque, pour une gaussienne de la forme : $K = K_0 \cdot \exp \left[-\frac{(E_i - h\nu)^2}{\alpha^2} \right]$ on a :

$$\int K(E) \cdot dE = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\text{Log} 2}} \cdot K_0 \cdot W \quad \text{avec } W = 1,66 \alpha$$

Dans le cas qui nous intéresse, nous trouvons : $K_0 \cdot W \simeq 0,1 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}$, cette valeur étant sensiblement valable de 4°K à 77°K ; au-delà, K_0 augmente en même temps que W , ce qui est anormal. Nous pensons que cet effet est dû au recouvrement avec la bande à 1,20 eV.

En portant la valeur de $K_0 \cdot W$ dans (IV.9), il vient :

$$N > 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

On voit qu'un nombre de centres relativement faible suffit à provoquer l'absorption observée, à condition que la force d'oscillateur soit voisine de 1.

IV.4.b. Etude de la bande à 1,20 eV

Les figures IV.11 à IV.14 représentent les courbes $\text{Log } K = f(h\nu - E_i)^2$, avec $E_i = 1,20 \text{ eV}$, obtenues sur un échantillon de type n non dopé ($N \simeq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) pour T respectivement égal à 296°K, 150°K, 70°K et 4°K. Précisons qu'à 70°K et 4°K, par suite de la présence du niveau à 0,75 eV, nous n'avons pas utilisé la correction d'absorption par les porteurs libres, mais nous avons retranché une quantité correspondant au maximum d'absorption de la bande à 0,75 eV. La dispersion des points expérimentaux autour des droites tracées n'excède pas quelques 10^{-3} cm^{-1} ; avec cette incertitude, on observe que les courbes se divisent en deux parties nettement séparées :

- la première est bien linéaire ; elle s'étend de quelques 10^{-3} cm^{-1} à $2 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ environ et traduit ainsi un premier mécanisme conduisant à une absorption gaussienne,
- la deuxième, à croissance plus rapide, peut également être représentée par une droite. L'accord obtenu est évidemment meilleur si on soustrait l'effet

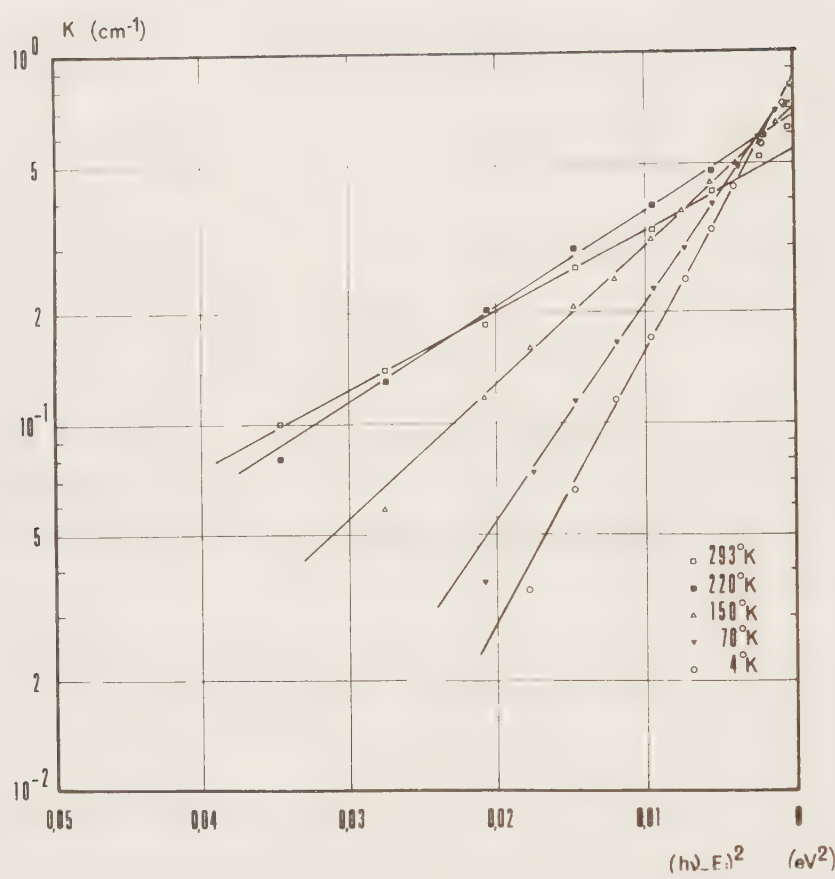


Figure IV.15 - Courbes $\text{Log } K = f(h\nu - 1,20 \text{ eV})^2$, entre 293°K et 4°K , obtenues après soustraction de la première gaussienne (cf. Courbes IV.11 à IV.14)

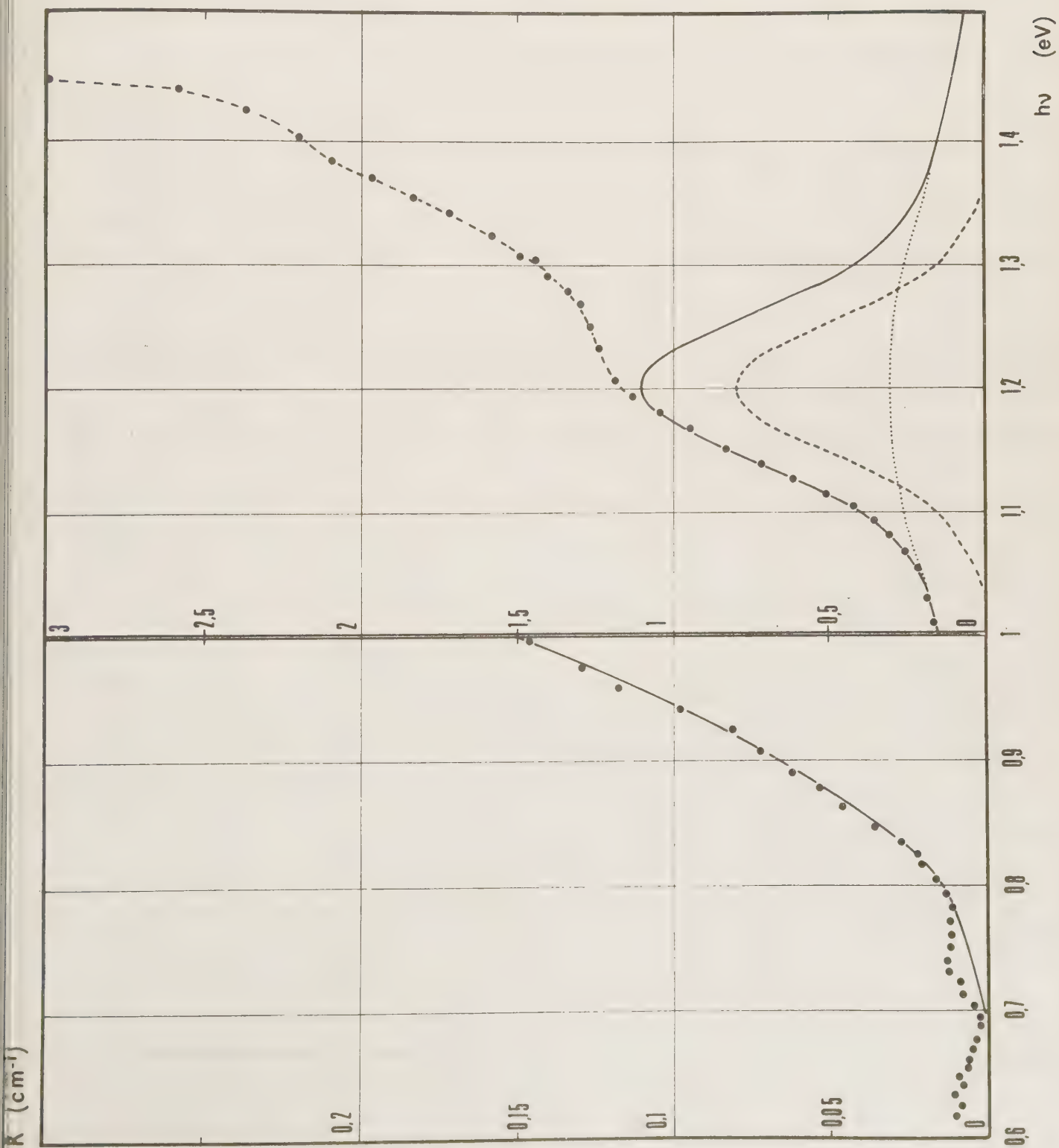
Figure IV.16 - Courbe
d'absorption à 4°K de
l'échantillon n° 8.

Les points représentent
les valeurs expérimentales
non corrigées

..... 1ère gaussienne

----- 2ème gaussienne

———— somme des deux courbes
de Gauss représentant
la bande à 1,20 eV



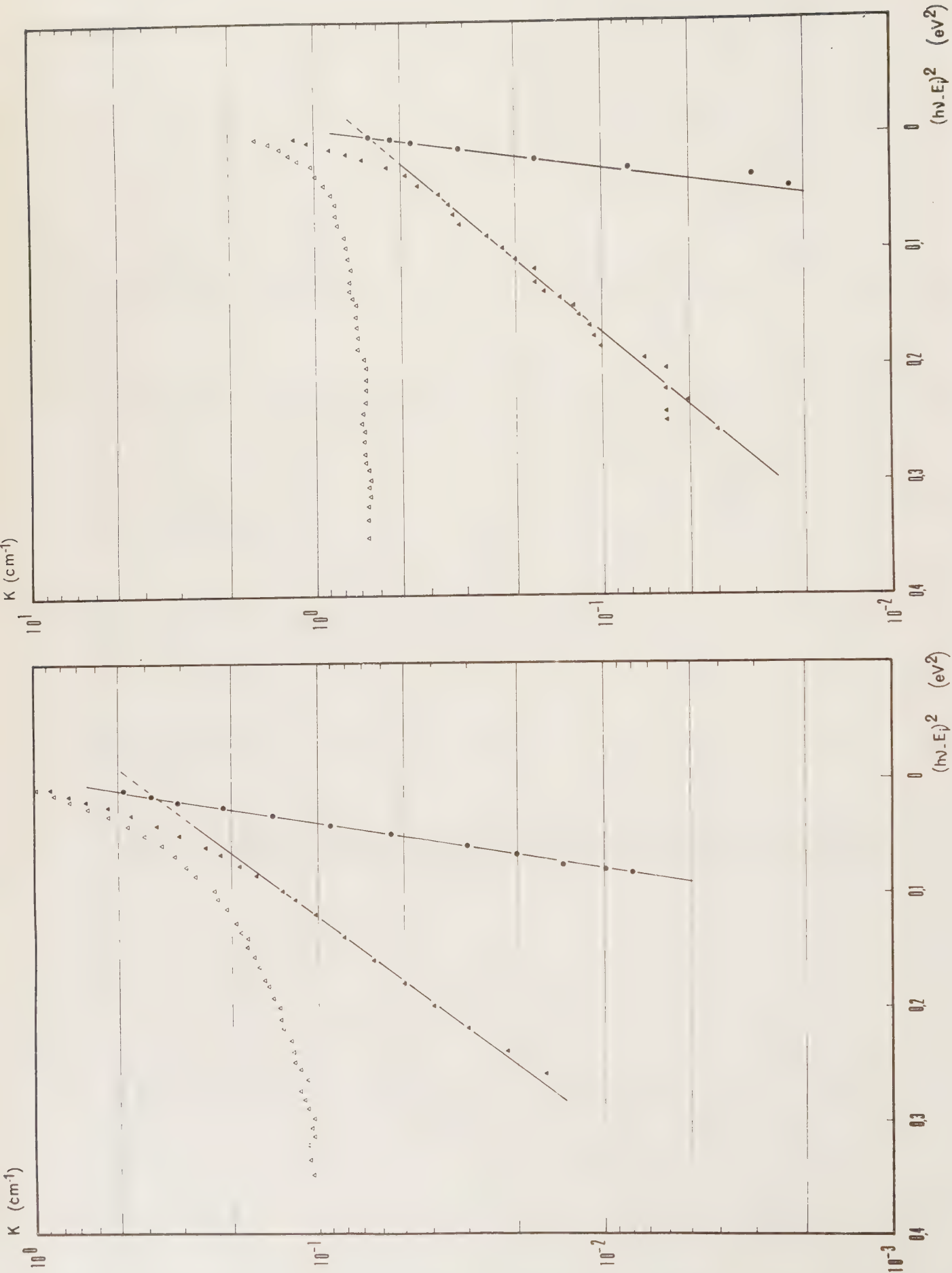


Figure IV.17 - Echantillon n° 3 : $N = 5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Figure IV.18 - Echantillon n° 9 : $N = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Courbes $\text{Log } K = f(h\nu - 1,20 \text{ eV})^2$ à 293°K :

Δ : valeurs expérimentales ; $\bullet$: après correction porteurs libres ; $\circ$: après soustraction large gaussienne

de la première gaussienne ; les courbes ainsi obtenues ont été regroupées sur la figure IV.15 après dilatation des échelles. On observe, qu'à toutes les températures, les courbes expérimentales s'assimilent à des droites, avec une incertitude de l'ordre de 10^{-2} cm^{-1} , ceci pour K compris entre $5.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ et 10^0 cm^{-1} . A 296°K, on voit apparaître près de $h\nu = 1,20 \text{ eV}$, une légère déviation due au recouvrement avec la bande d'absorption suivante.

La courbe expérimentale est donc totalement représentée par l'expression suivante :

$$K = B_1 \exp \left[\left(\frac{h\nu - 1,20}{\alpha_1} \right)^2 \right] + B_2 \exp \left[\left(\frac{h\nu - 1,20}{\alpha_2} \right)^2 \right]$$

Nous avons regroupé dans le tableau IV.1 les valeurs des divers paramètres empiriques qui apparaissent dans cette formule :

T°K	α_1 meV	$W_1 = 1,66 \alpha_1$ meV	B_1 cm^{-1}	α_2 meV	W_2 meV	B_2 cm^{-1}
293	260	430	0,44	140	230	0,54
220	260	430	0,31	128	212	0,7
150	262	435	0,32	107	178	0,7
77	260	430	0,28	86,5	144	0,8
4	230	380	0,3	77,5	128	0,8

TABLEAU IV.1

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure IV.16 la courbe empirique $K(h\nu)$ ci-dessus ainsi que les points expérimentaux à 4°K ; nous avons également porté les deux gaussiennes séparément.

On retrouve des résultats identiques sur tous les échantillons. Nous donnons, comme exemple, sur les figures IV.17 et IV.18 le cas de deux échantillons de type n, avec $N = 5.10^{16}$ (échantillon n°3) et $N = 2.10^{17}$ (échantillon dopé Te n°9). Le tableau suivant regroupe les valeurs des paramètres obtenus à 296°K et 4°K pour trois échantillons de type n.

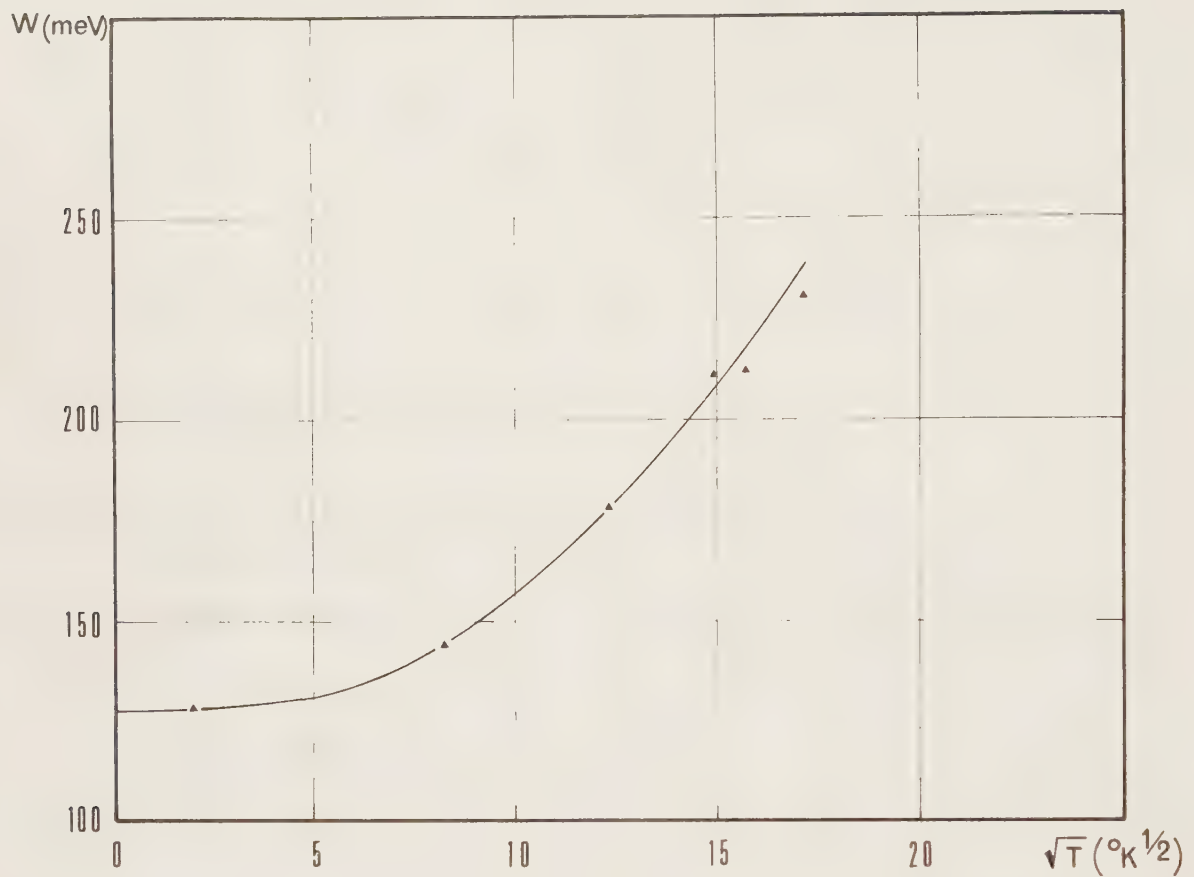


Figure IV.19 - Variation de la largeur à mi-hauteur W de la bande d'absorption à 1,20 eV en fonction de la température T .

La courbe continue représente la fonction :

$$W_{\text{meV}} = 128 \left[\coth\left(\frac{15}{2kT}\right) \right]^{1/2}$$

avec (kT) en meV.

Echantillons	T °K	α_1 meV	W_1 meV	B_1 cm ⁻¹	α_2 meV	W_2 meV	B_2 cm ⁻¹
N°4	296	267	440	0,38	133	220	0,34
	4	295	490	0,18	66	110	0,52
N°3	296	285	470	0,45	135	224	0,8
	4	242	400	0,33	78	130	1
N°9	296	295	500	0,65	130	216	0,65
	4	330	550	0,34	80	130	0,65

TABLEAU IV.2

D'après les tableaux IV.1 et IV.2, il apparaît que le comportement des deux gaussiennes est totalement différent ; nous envisageons d'abord la deuxième.

- Interprétation de la deuxième gaussienne

On constate que, pour une température déterminée, W_2 varie peu d'un échantillon à l'autre ; par contre, il varie beaucoup avec la température comme le montre la figure IV.19. Nous avons aussi tracé sur cette figure la courbe du type :

$$W = W_0 \left[\coth\left(\frac{h\nu_q}{2kT}\right) \right]^{1/2}$$

qui s'ajuste le mieux sur les points expérimentaux; elle correspond à :

$$W_0 = 128 \text{ meV}$$

et

$$h\nu_q = 15 \text{ meV} \pm 0,5 \text{ meV}$$

L'accord entre cette courbe et les points expérimentaux est réalisé en admettant une incertitude de 5 meV, ce qui est satisfaisant.

Cette gaussienne semble donc bien correspondre à des transitions entre deux niveaux localisés, comme nous l'avons déduit des considérations du paragraphe IV.3.b.

L'énergie de vibration du centre dans son état fondamental serait :

$$h\nu_g = 15 \text{ meV} \pm 0,5 \text{ meV}$$

Comme précédemment, il n'est pas possible d'affirmer qu'il s'agit d'un mode localisé plutôt que d'un mode résonnant, mais ce dernier paraît plus vraisemblable.

Par le même raisonnement que pour la bande à 0,9 eV, on peut affirmer que l'émission associée à ce centre doit être décalée vers les basses

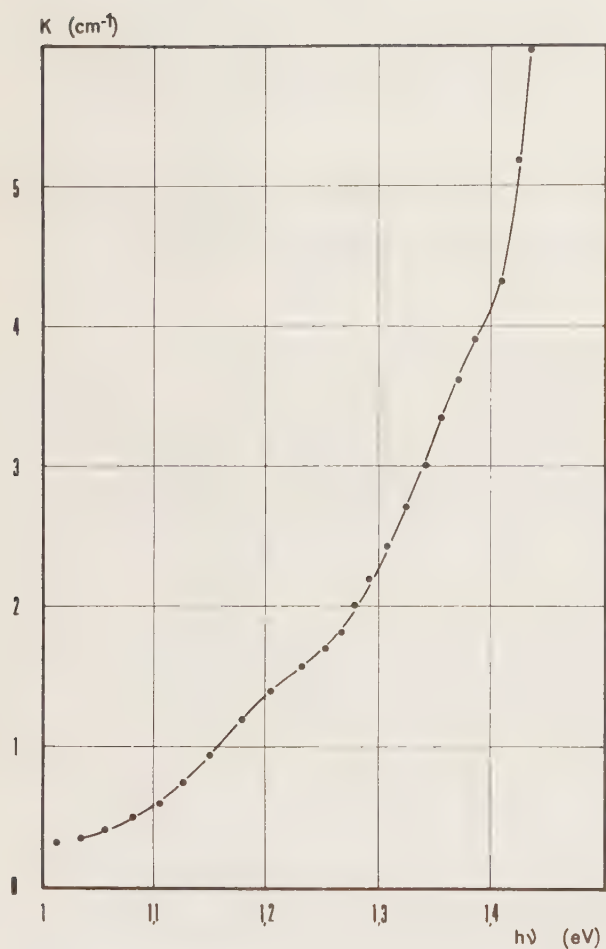


Figure IV.21 - Bande d'absorption 1,40 eV dans un échantillon dopé Te avec $N = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($n^\circ 9$) à 50°K.

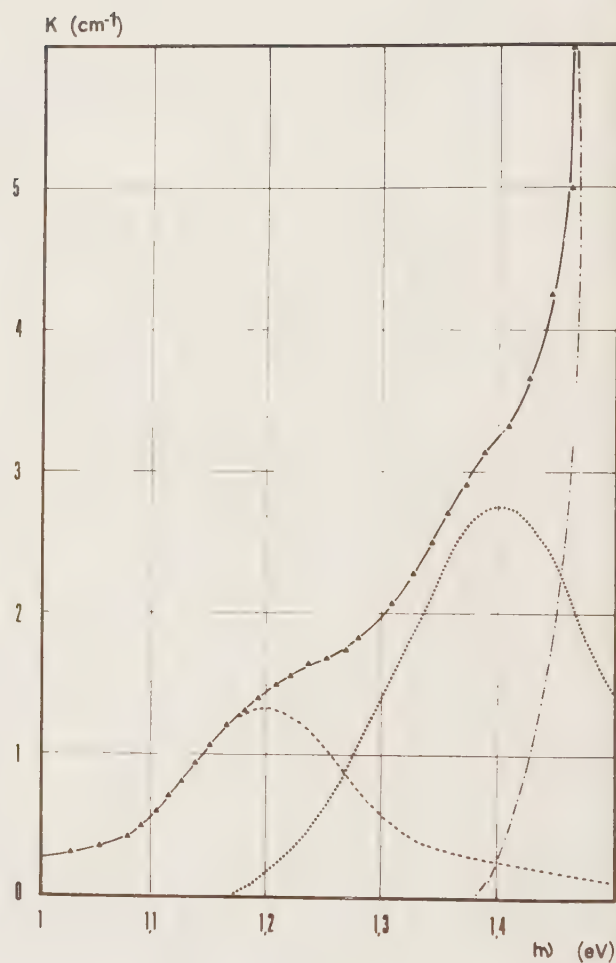


Figure IV.20 - Absorption $K(h\nu)$ à 4°K d'un échantillon non dopé ($N=5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). On a fait apparaître la bande 1,40 eV en retranchant la bande à 1,20 eV.
 -•-•-•- : courbe obtenue après soustraction des deux bandes.

énergies d'une quantité supérieure à environ 150 meV.

Il ressort du tableau IV.1 que le produit $(B_2 \cdot W_2)$ est sensiblement constant, ce qui est normal dans notre interprétation ; il vaut environ $0,075 \text{ eV} \cdot \text{cm}^{-1}$. Avec cette valeur, on trouve, de la même façon que pour la bande à 0,9 eV, le nombre minimum des centres responsables de cette absorption, soit :

$$N > 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ pour l'échantillon n°8.}$$

Les autres échantillons donnent des résultats un peu différents comme on le voit dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	$N_{\text{minimum}} \text{ cm}^{-3}$
n°8	$2 \cdot 10^{14}$
n°4	$1 \cdot 10^{14}$
n°3	$2 \cdot 10^{14}$
n°9	$2,3 \cdot 10^{14}$

TABLEAU IV.3

Ces variations de N traduisent des différences de qualité des matériaux.

- Cas de la première gaussienne

On constate, d'après les tableaux IV.1 et IV.2, que sa largeur à mi-hauteur W_1 ne varie pratiquement pas ni avec la température, ni d'un échantillon à l'autre. En revanche, le coefficient B_1 diminue avec la température et diffère suivant les échantillons, mais dans de faibles proportions.

Pour l'instant, à l'aide de nos seuls résultats d'absorption, il est impossible d'interpréter cet effet ; nous reprendrons ce problème ultérieurement.

IV.4.c. Etude de la bande à 1,40 eV

Elle apparaît sur les figures IV.16, IV.20 et IV.21 correspondant à trois échantillons de type n. Sur tous les échantillons, il existe, pour $h\nu > 1,20 \text{ eV}$, une absorption qui peut être attribuée à cette bande, même lorsqu'elle n'est pas résolue.

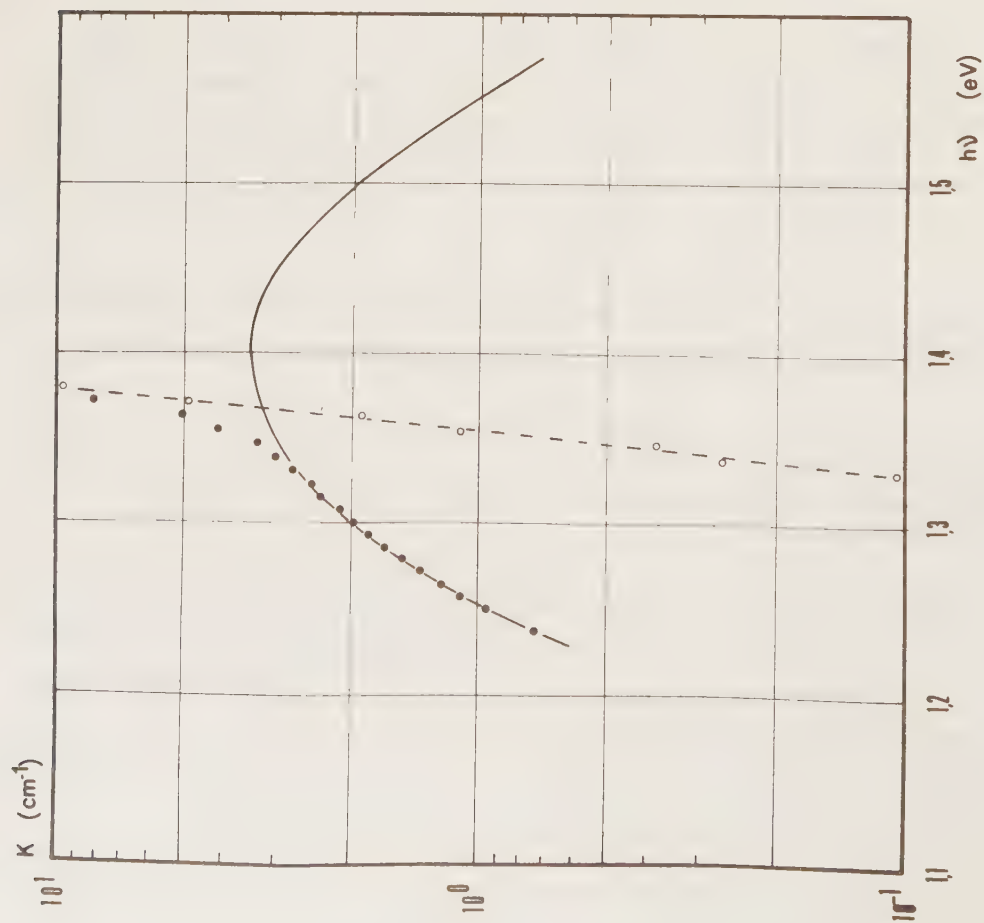


Figure IV.22 - $T = 293^{\circ}\text{K}$

Cours $\text{Log } K = f(h\nu)$ pour l'échantillon n° 3 au niveau de la bande à 1,40 eV.

Les points pleins représentent les valeurs obtenues après soustraction de la bande à 1,20 eV, et les points vides la différence entre les précédents et la courbe continue (parabole centrée sur 1,40 eV).

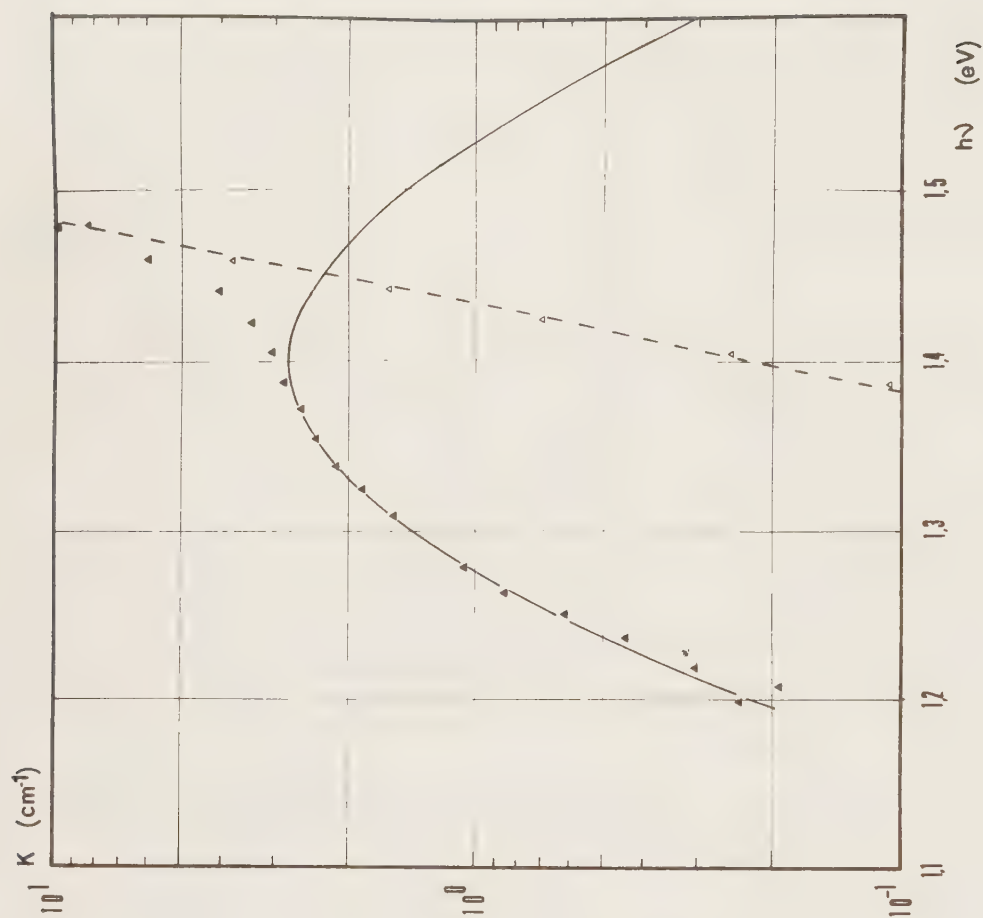


Figure IV.23 - $T = 4^{\circ}\text{K}$

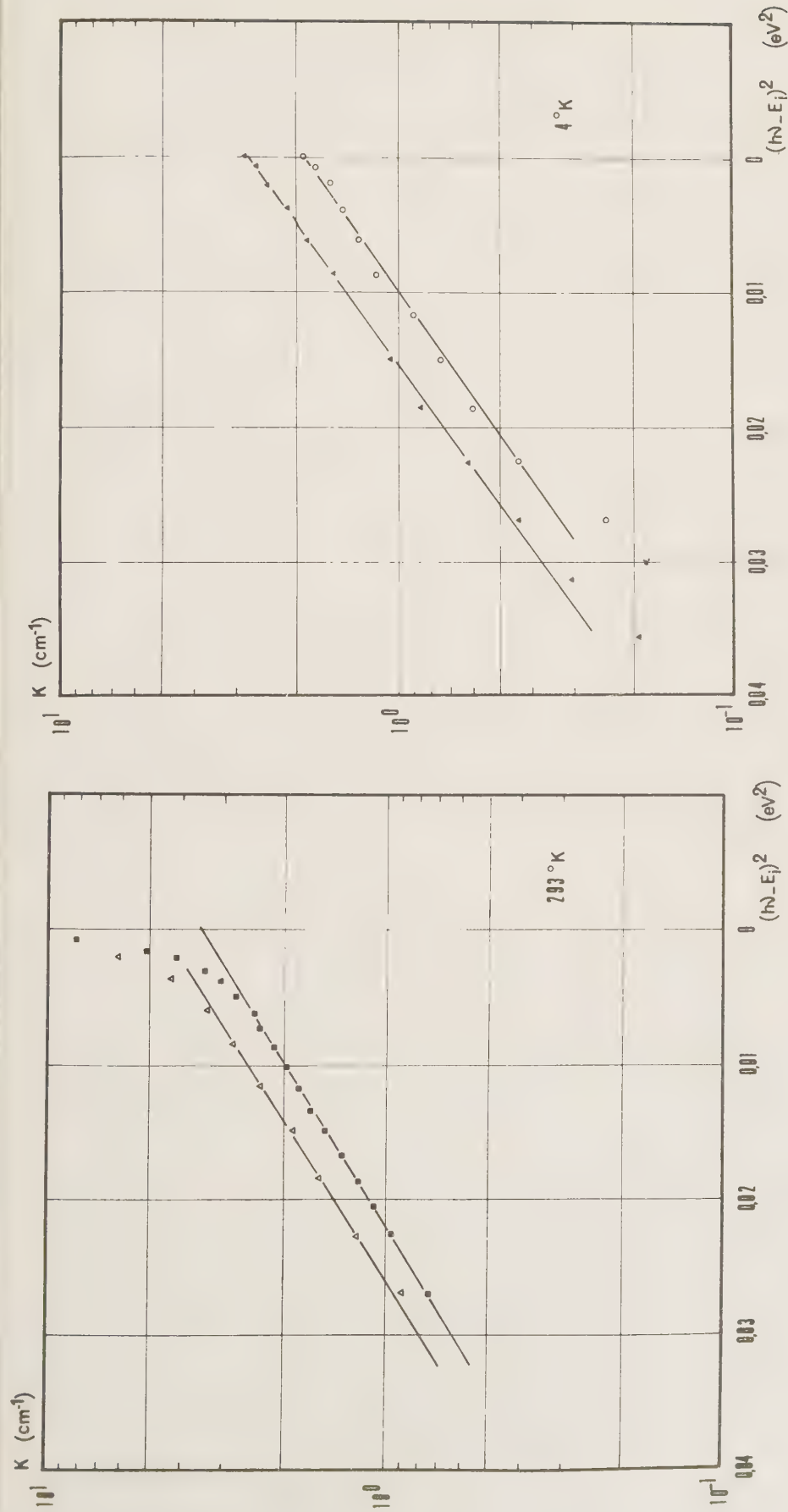


Figure IV.25

Courbes $\text{Log } K = f(h\nu - I, 40 \text{ eV})^2$

- ▲, ● échantillon n° 3
- △ échantillon n° 9
- échantillon n° 8

Figure IV.24

Pour étudier cette bande d'absorption de la même manière que les deux précédentes, il est nécessaire de soustraire la contribution de la bande à 1,20 eV, ce que nous avons effectué en supposant cette dernière symétrique. La figure IV.20 représente la bande corrigée obtenue en décomposant l'absorption mesurée en trois parties : 2 gaussiennes centrées sur 1,20 eV et 1,40 eV et une absorption rapidement croissante correspondant aux transitions bande à bande ou assimilées. Cette bande apparaît plus nettement si on trace $\text{Log } K = f(h\nu)$ (cf. figures IV.22 et IV.23). Enfin, en portant $\text{Log } K = f(h\nu - 1,40 \text{ eV})^2$, on obtient les courbes des figures IV.24 et IV.25 pour 296°K et 4°K respectivement. Encore une fois, on constate que les courbes d'absorption peuvent se mettre sous forme gaussienne. Les valeurs des paramètres K_0 , α et W ont été regroupées dans le tableau suivant :

Echantillon	T°K	α_{meV}	W_{meV}	$K_0 \text{ cm}^{-1}$
N°3	296	140	232	3,5
	4	122	204	2,8

TABLEAU IV.4

Avec ces chiffres, on trouve : $h\nu_g \simeq 50 \text{ meV}$. L'incertitude est plus importante que pour les bandes précédentes, d'une part à cause des corrections qui ont été nécessaires, d'autre part à cause de la faible variation de W .

IV.4.d. Discussion

Le modèle en courbes de configuration s'applique donc bien aux trois centres envisagés ici : 0,9 eV, 1,20 eV et 1,40 eV, ce qui revient à dire que les transitions observées sont fortement couplées aux phonons et qu'il y a une importante relaxation de réseau entre l'état excité et l'état fondamental de chaque centre.

Afin d'avoir une idée sur la signification quantitative de ces valeurs, nous pouvons, dans un premier temps, supposer qu'il s'agit d'un couplage linéaire dans les trois cas. Nous avons vu que ce couplage est entièrement caractérisé par un seul paramètre S qui représente le nombre moyen de phonons émis au cours d'une transition (cf. § IV.2.b). D'après l'expression (IV.5), on obtient S directement à partir de $h\nu_g$ et de la largeur de bande à 0°K, soit :

- pour la bande à 0,9 eV : $S = 7$
- pour la bande à 1,20 eV : $S = 8,6$
- pour la bande à 1,40 eV : $S = 4$

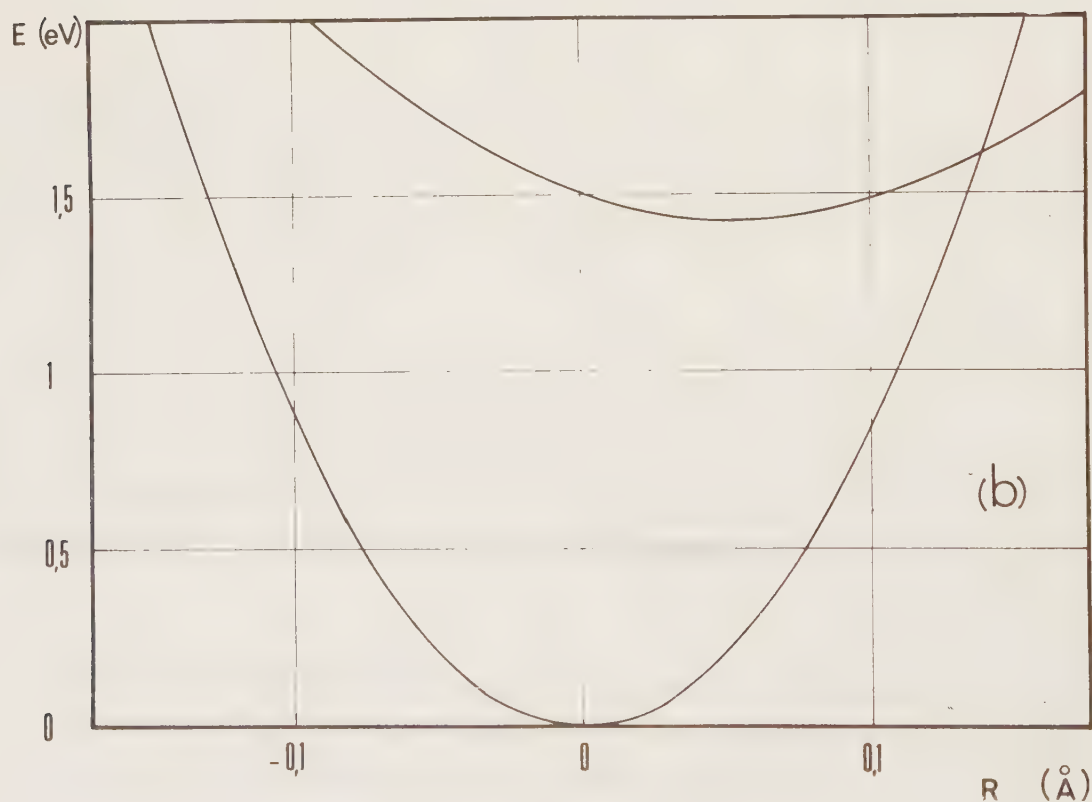
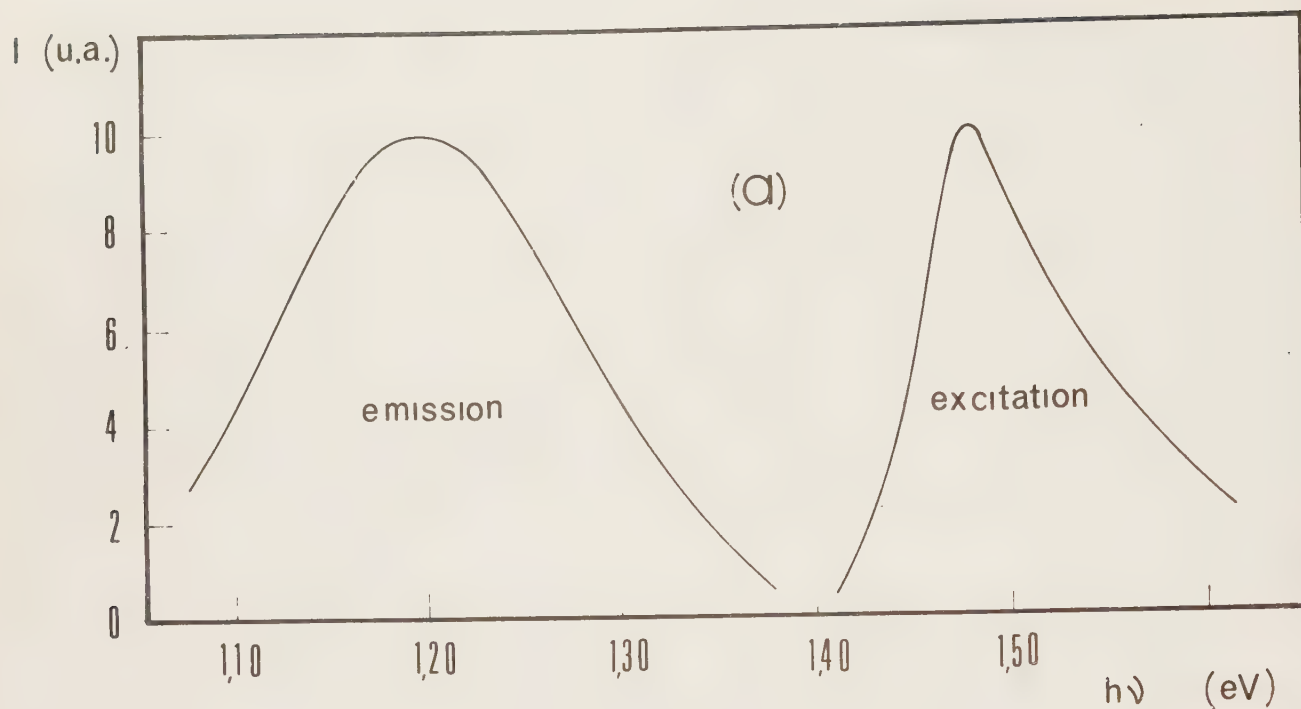


Figure IV.26 - Centre $V_{Ga}:D$

- a) Spectres de photoluminescence et d'excitation d'après Williams (⁸⁴)
 b) Courbes de configuration proposées par cet auteur.

Dans du silicium dopé avec des éléments III, Bhatia ⁽⁸²⁾ indique des valeurs de S qui vont de 0,03 à 0,2 pour des profondeurs de niveaux allant respectivement de 45 meV à 370 meV. Dans GaAs, Williams ⁽⁸⁰⁾ a observé des recombinaisons sur des centres accepteurs, avec émission de phonons optiques ; les valeurs de S qu'il en déduit s'échelonnent entre 0,02 pour Si et 0,5 pour Cu. Brice ⁽⁷⁹⁾ trouve respectivement $S \approx 0,4$ et $S \approx 0,8$ pour les phonons LO et TA dans le cas d'un centre associé à Zn dans GaAs. Le modèle de Hopfield (cf. § IV.2.b) permet d'interpréter valablement les chiffres concernant les phonons optiques.

Les valeurs de S que nous obtenons étant nettement supérieures, il faut envisager un autre type de couplage : le couplage avec des modes localisés. Un couplage identique a déjà été mis en évidence dans GaAs pour les centres $V_{Ga}:D$ ⁽¹²⁾ et $V_{As}:Acc$ ⁽¹³⁾, ainsi que pour un centre associé au cuivre ⁽⁸³⁾.

Williams et Hwang, en comparant les spectres de luminescence aux spectres d'excitation, calculent les énergies de vibration de ces systèmes dans l'état fondamental $h\nu_g$, et dans l'état excité $h\nu_e$, soit :

pour $V_{Ga}:D$, $h\nu_g = 40$ meV, $h\nu_e = 22$ meV

pour $V_{As}:Acc$, $h\nu_g = 34$ meV, $h\nu_e = 11$ meV

Nous rappelons que nous avons obtenu :

pour le centre à 0,9 eV : $h\nu_g = 13$ meV

pour le centre à 1,20 eV : $h\nu_g = 15$ meV

pour le centre à 1,40 eV : $h\nu_g = 50$ meV

On constate que ces résultats sont compatibles.

Il semble même que l'on puisse assimiler le centre que nous observons à 1,40 eV au complexe $V_{Ga}:D$; en effet, celui-ci a son maximum d'émission autour de 1,20 eV (cf. figure IV.26.a), donc avec un décalage convenable. De plus, les énergies $h\nu_g$ trouvées par les deux méthodes sont voisines (l'incertitude sur notre valeur est importante pour ce centre comme nous l'avons déjà signalé). Le spectre d'excitation fourni par Williams ⁽⁸⁴⁾ a son maximum autour de 1,50 eV, donc un peu en dessus de ce que nous trouvons (cf. figure IV.26 a), mais il n'est pas certain que ce décalage soit significatif si on tient compte de notre incertitude et de celle inhérente au spectre d'excitation (recouvrement avec la bande de conduction). Nous avons porté sur la figure IV.26.b, les courbes de configuration

calculées par Williams ; avec ces courbes, on trouve une largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption à 0°K d'environ 100 meV, c'est-à-dire nettement inférieure à celle que l'on observe ($\sim$ 200 meV). Un tel écart pourrait facilement être interprété par une légère déformation des courbes.

Finalement, l'attribution de la bande d'absorption à 1,40 eV au centre $V_{Ga}:D$ de Williams n'est pas impossible, mais d'autres mesures seraient nécessaires pour s'assurer de l'exactitude de cette interprétation, et ainsi préciser d'une manière plus rigoureuse la forme des courbes de configuration de ce centre.

IV.5. NATURE DES DEFAUTS RESPONSABLES DES DIFFERENTES BANDES

Pour déterminer, à l'aide de nos seules mesures, la nature des défauts responsables des différentes bandes que nous observons, il faudrait étudier un très grand nombre d'échantillons contenant des impuretés connues et ayant subi divers traitements, thermiques par exemple. De nombreuses études de ce type ayant été réalisées sur GaAs, nous n'avons pas repris cette recherche systématique ; nous analyserons, ici, nos résultats en les confrontant avec ceux obtenus par d'autres méthodes, essentiellement :

- la luminescence : dans ce cas, la comparaison des résultats doit tenir compte du décalage de Stokes qui résulte de ce que nous avons vu au paragraphe précédent,
- la photoconductivité,
- la photoionisation,
- les méthodes thermiques : TSC (Thermally Stimulated Current), effet Hall etc...

IV.5.a, La bande à 1,40 eV

Nous avons vu, à la fin du paragraphe précédent, que cette bande pouvait être attribuée à l'absorption par le centre $V_{Ga}:D$; c'est du moins ce qui découlait de l'analyse des courbes de configuration.

Cette hypothèse peut être confirmée par le fait que la bande à 1,40 eV se retrouve avec certitude sur un grand nombre d'échantillons, et vraisemblablement sur tous (cf. § IV.4.c), ce qui implique qu'elle n'est pas

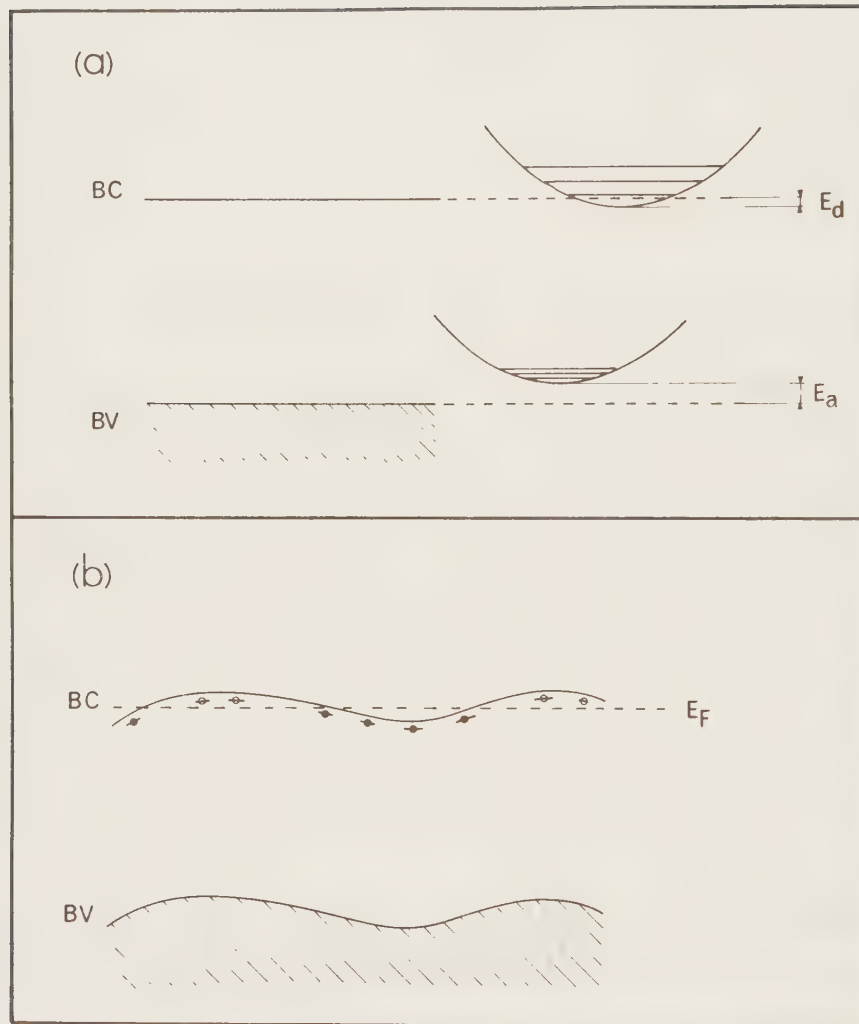


Figure IV.27 -

- Positions des niveaux d'énergie du centre V_{Ga} :D par rapport aux bandes dans l'hypothèse d'un niveau provenant du donneur, et l'autre de la lacune acceptrice.
- Influence des fluctuations de potentiel sur le remplissage des niveaux donneurs superficiels dans un semi-conducteur. E_F : niveau de Fermi.

associée à une impureté bien déterminée. En effet, la seule impureté que l'on pourrait considérer comme systématiquement présente serait le cuivre ; il est cependant improbable que sa concentration varie si peu d'un échantillon à l'autre.

Une difficulté subsiste dans cette interprétation : comment se fait-il que le niveau donneur ne soit pas occupé à 4°K sur des matériaux n ? On peut, à ce propos, faire deux remarques :

- tout d'abord, si on considère que l'état fondamental de ce centre correspond à un niveau accepteur V_{Ga} , et l'état excité à un niveau donneur, il n'est pas impossible que ce dernier niveau reste vide dans des échantillons de type n. En effet, comme le montre le schéma de la figure IV.27 a, le niveau zéro est à $(\frac{1}{2}h\nu - E_d)$ au-dessus du bas de la bande de conduction, soit :

avec $E_d \simeq 5 \text{ meV}$ (¹¹⁷) et $h\nu \simeq 22 \text{ meV}$

$$(\frac{1}{2} h\nu - E_d) \simeq 6 \text{ meV}$$

Ce niveau restera vide pour $N < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ environ. En outre, il faut également tenir compte de l'existence des queues de bande (cf. Chapitre V) qui se traduisent par une fluctuation de la bande de conduction et du niveau donneur, autour du niveau de Fermi. Dans ces conditions, certains niveaux donneurs sont au-dessus du niveau de Fermi (cf. figure IV.27 b).

- L'hypothèse précédente qui consiste à supposer le donneur et l'accepteur indépendants nous paraît peu vraisemblable. En particulier, de tels niveaux fourniraient un déplacement avec T des bandes d'absorption et d'émission identique à celui du gap. Nous pensons plutôt qu'il faut considérer que le niveau fondamental et le niveau excité appartiennent tous les deux au centre $V_{Ga}:D$, pris dans son ensemble, et que, par conséquent, les niveaux accepteurs et donneurs n'ont plus de signification séparément. D'ailleurs, dans l'hypothèse du donneur hydrogénénoïde qui a une orbite d'une centaine d'angstroems, on voit mal comment cette dernière pourrait être indépendante de la présence de la lacune qui est à quelques angstroems du donneur. Nous considérons donc que les courbes de configuration représentent les deux états d'un électron lié au centre $V_{Ga}:D$; le niveau excité est alors vide dès lors que le niveau fondamental est plein.

Finalement, nous retiendrons l'hypothèse que la bande à 1,40 eV correspond à l'absorption par le centre $V_{Ga}:D$, ou par un autre centre du même type ($V_{As}:Acc$ a des courbes de configuration voisines et pourrait donc, à la limite, convenir aussi, mais avec un accord moins bon).

IV.5.b. Les centres 0,66 eV et 0,75 eV

La bande à 0,66 eV visible sur la figure IV.2 se retrouve souvent en photoionisation : Fabre ⁽⁸⁵⁾ la situe à 0,68 eV, et Carballes ⁽⁸⁶⁾ à 0,66 eV. On rend généralement l'oxygène responsable de ce niveau. Nous n'avons pas pu effectuer les mesures sur des matériaux dopés à l'oxygène qui auraient permis d'infirmier ou de confirmer cette hypothèse ; mais l'accord entre nos résultats et ceux cités ici est suffisamment bon pour que l'on puisse attribuer notre bande 0,66 eV à ce même centre.

Sur les figures IV.2 et IV.16, on relève l'existence d'une bande qui se situe entre 0,73 et 0,78 eV. Nous pensons qu'elle peut être attribuée au chrome. De nombreux auteurs l'ont observée sur des matériaux contenant cette impureté : Fabre en photoionisation ⁽⁸⁵⁾ la situe à 0,75 eV, mais la valeur la plus souvent relevée en effet Hall ⁽⁸⁷⁾, ou en photoconductivité ⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾, est 0,79 eV. En outre, si nous nous reportons aux courbes d'absorption de Jones ⁽¹⁹⁾ sur GaAs:Cr, nous retrouvons ce niveau autour de 0,78 eV, bien que l'interprétation des courbes que donne cet auteur ne concorde pas avec la nôtre, comme nous l'avons vu au § IV.3.d.

D'après nos mesures, nous ne pouvons pas déterminer s'il s'agit d'une transition fortement couplée au réseau. Il n'est, par conséquent, pas possible d'effectuer une comparaison avec les mesures de luminescence.

IV.5.c. Le centre 0,9 eV

Nous avons rencontré cette bande avec une très forte intensité dans des échantillons volontairement dopés au chrome (échantillon n°6, figure IV.2 par exemple), mais nous l'avons également trouvée dans d'autres matériaux.

Plusieurs auteurs placent aussi un niveau chrome autour de 0,9 eV :

- en absorption, sur les courbes de Jones ⁽¹⁹⁾, ce niveau est apparent, mais mal résolu,
- en photoionisation ⁽⁸⁵⁾, il apparaît un niveau à 0,92 eV dans des couches épitaxiales sur substrats semi-isolants au chrome,
- en photoconductivité, sur les courbes de Allen ⁽⁸⁹⁾, on observe un maximum très net autour de 0,87 eV dans GaAs:Cr. Nous avons reproduit sur la

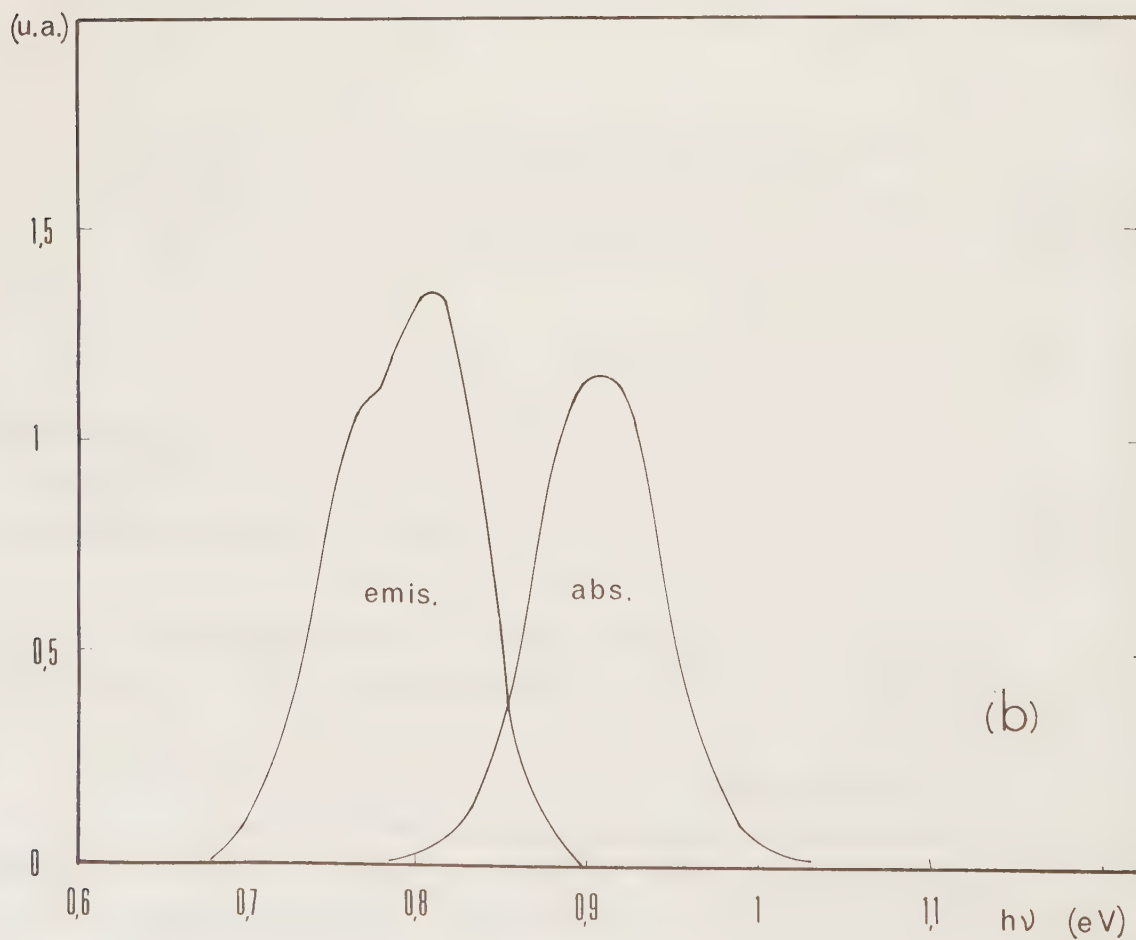
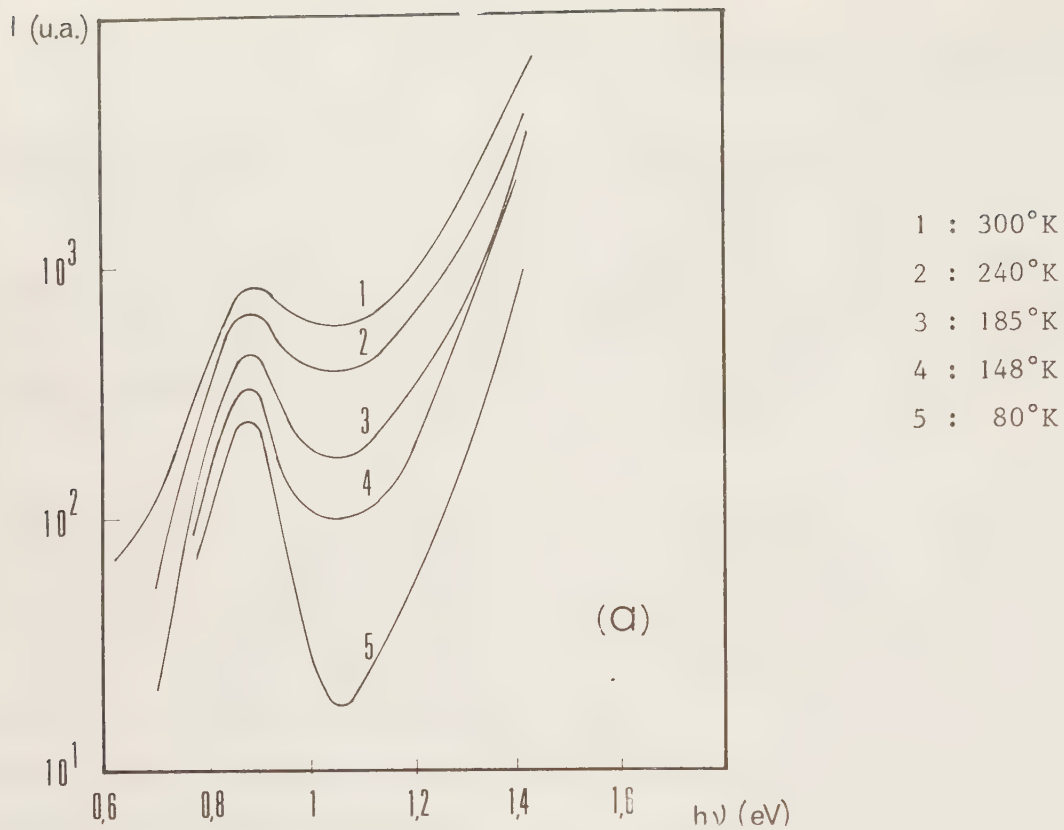


Figure IV.28 - Matériau dopé chrome

a) Spectre de photoconductivité d'après Nasledov (⁹⁰)

b) Comparaison de la bande de cathodoluminescence autour de 0,8 eV d'après Allen (⁸⁹), avec la bande d'absorption de l'échantillon n° 6.

figure IV.28a les spectres de photoconductivité obtenus par Nasledov et al ⁽⁹⁰⁾ toujours sur des matériaux dopés au chrome. Ces courbes doivent être rapprochées de celles que nous avons portées sur la figure IV.5. On constate que l'accord est excellent.

Il semble donc bien que le centre à 0,9 eV soit lié au chrome.

Puisque nous avons montré qu'il s'agissait de transitions entre deux niveaux liés d'un même centre, la photoconductivité doit être interprétée par un mécanisme en deux temps :

- 1) l'excitation du centre par absorption d'un photon,
- 2) le transfert de l'électron de l'état excité vers la bande de conduction.

Nasledov avait d'ailleurs émis la possibilité d'un tel mécanisme pour interpréter ses résultats de photoconductivité.

En photoluminescence, Williams ⁽⁸⁰⁾⁽¹⁰⁾ situe un niveau chrome autour de 0,85 eV, mais les mesures les plus fines sont celles de Allen ⁽⁸⁹⁾ qui trouve une bande autour de 0,8 eV en cathodoluminescence et en photoluminescence alors que sur les mêmes échantillons, il obtenait environ 0,87 eV en photoconductivité.

Nous avons reproduit sur la figure IV.28b une courbe de cathodoluminescence à 77°K ainsi qu'une courbe d'absorption à la même température, ce qui permet de mettre en évidence un déplacement de Stokes d'environ 100 meV.

Si on admet que les courbes d'absorption et d'émission de la figure IV.28b correspondent bien au même centre, on peut préciser la forme de ses courbes de configuration. Dans l'état fondamental, on a :

$$E_g = \frac{1}{2} M(2\pi\nu_g)^2 \cdot R^2$$

avec $h\nu_g \simeq 13$ meV.

Pour un défaut ponctuel, on considère en général que le mode de vibration prépondérant est celui dans lequel tous les atomes entourant le défaut vibrent en phase ⁽¹³⁾ ; la masse M est alors la somme des masses des plus proches voisins. En supposant l'atome de chrome en position de substitution dans un site Ga ou As, la masse M vaut 4 fois la masse d'un atome de Ga ou d'As, soit :

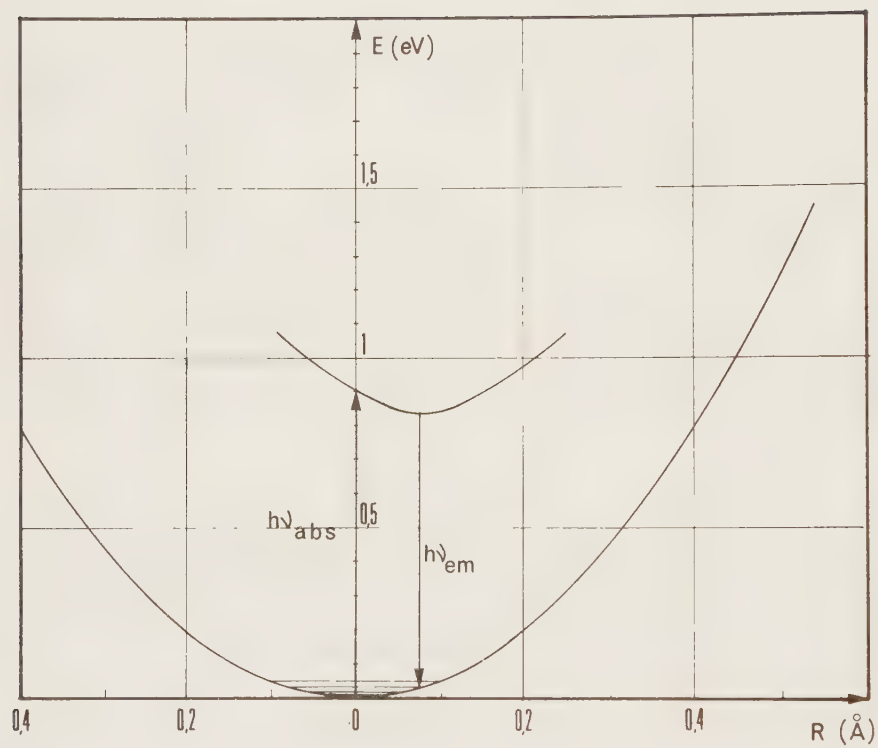


Figure IV.29 - Diagramme de configuration proposé pour le centre responsable de la bande d'absorption 0,9 eV.

$$M \approx 5.10^{-22} \text{ g}$$

(les masses de Ga et d'As diffèrent peu, ce qui justifie le choix d'une valeur commune). On trouve alors :

$$E_g \text{ eV} \approx 5. (R_A)^2$$

Nous avons tracé, sur la figure IV.29, la courbe $E_g(R)$ correspondante. Comme il n'est pas question de déterminer la courbe de l'état excité $E_e(R)$ d'une manière rigoureuse à partir du peu de données dont nous disposons sur l'émission, nous en avons fait une simple détermination graphique. Pour cela, nous nous sommes basé sur la largeur de la bande d'absorption, et sur les positions des maximums d'émission et d'absorption. Le résultat, très approximatif, montre que le décalage des deux paraboles est relativement faible ; ceci explique pourquoi les courbes d'absorption n'avaient pas une forme parfaitement gaussienne : l'approximation semi-classique s'appliquant en effet mal pour un décalage aussi faible. On peut même prévoir que la forme gaussienne sera encore moins bien vérifiée en émission.

IV.5.d. Le centre 1,20 eV

Nous avons vu au § IV.4.b. que cette bande devait être considérée comme le résultat de l'addition de deux mécanismes : l'un pouvant être assimilé à une absorption sur des transitions entre deux niveaux localisés d'un même centre. Nous rechercherons tout d'abord la nature de ce centre.

De nombreuses observations sur des centres situés autour de 1,20 eV ont été faites dans GaAs, mais le plus souvent les interprétations des résultats ne tenaient pas compte du décalage de Stokes qui doit exister pour de tels niveaux comme nous l'avons montré ; c'est ainsi que la confusion a été faite entre le centre $V_{Ga}:D$ qui émet autour de 1,20 eV et le centre responsable de l'absorption à 1,20 eV.

Il est important de noter que nous avons retrouvé cette bande dans tous les échantillons que nous avons étudiés, et ceci avec des amplitudes qui, bien que variables, demeureraient toujours du même ordre. On peut donc penser que l'on est en présence d'un défaut intrinsèque, à base de lacunes vraisemblablement.

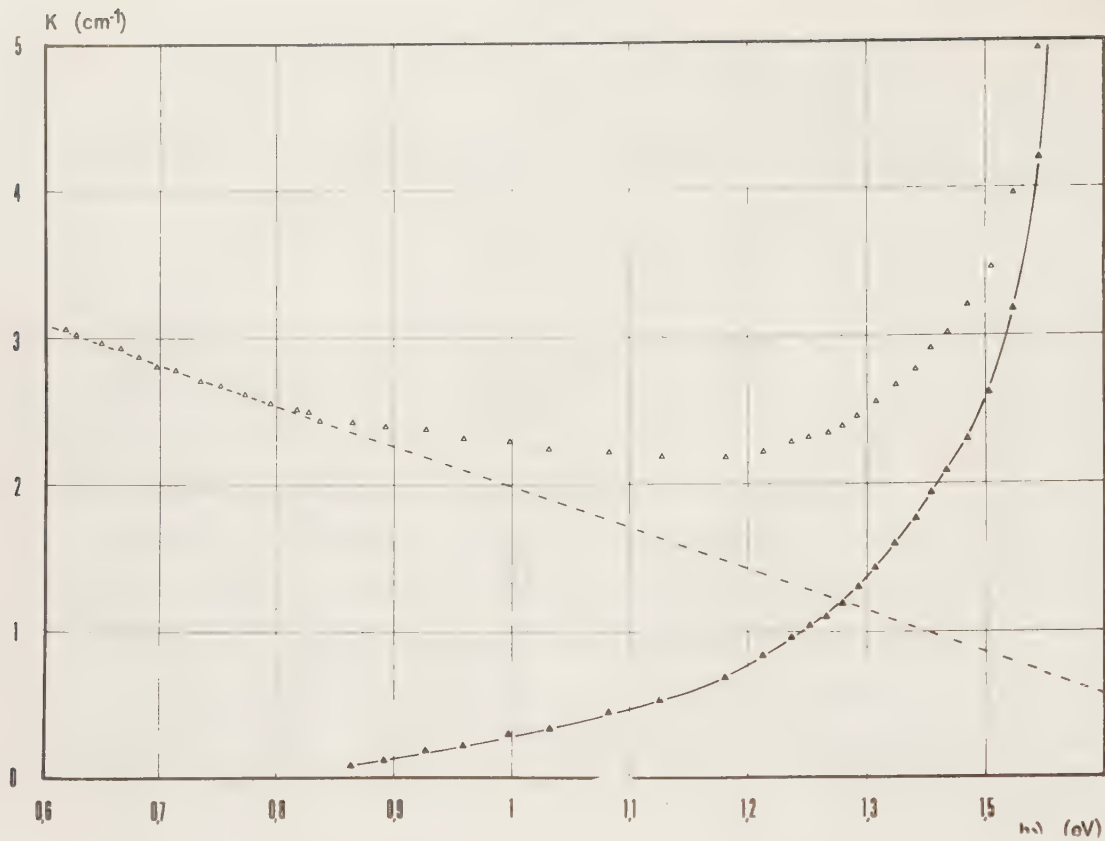


Figure IV.30 - Absorption $K(h\nu)$ dans un échantillon dopé Te ($n^\circ 1$) avec $N = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, à 4°K
 Δ : points expérimentaux
 $\blacktriangle$: valeurs corrigées de l'absorption porteurs libres

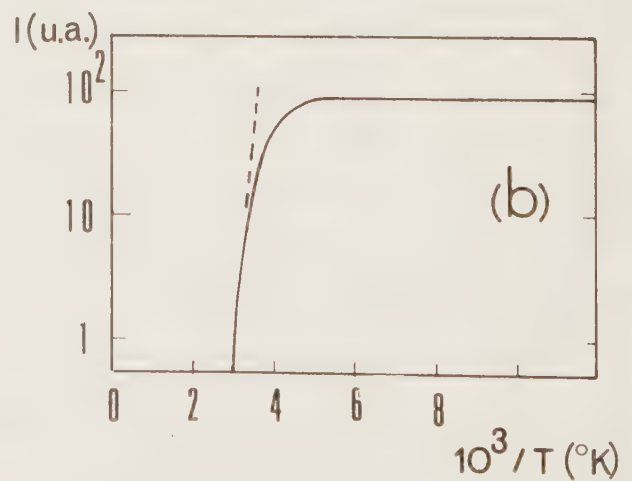
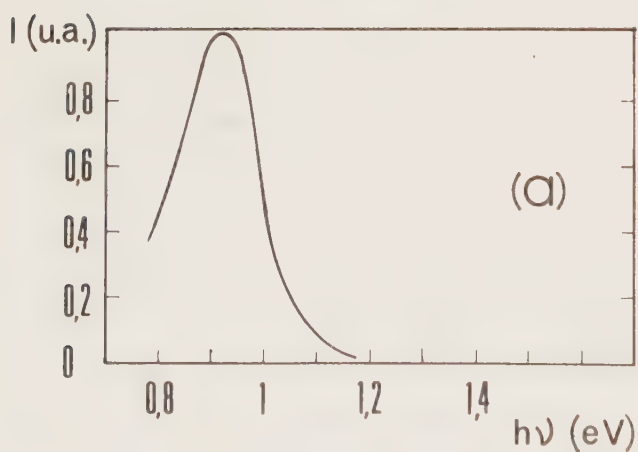


Figure IV.31

- a) Bande de photoluminescence à $0,93 \text{ eV}$ d'après Sugiyama (⁹³)
 b) Variation avec T de son intensité. La zone linéaire croissante correspond à une loi en $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$ avec $\Delta E \simeq 0,46 \text{ eV}$.

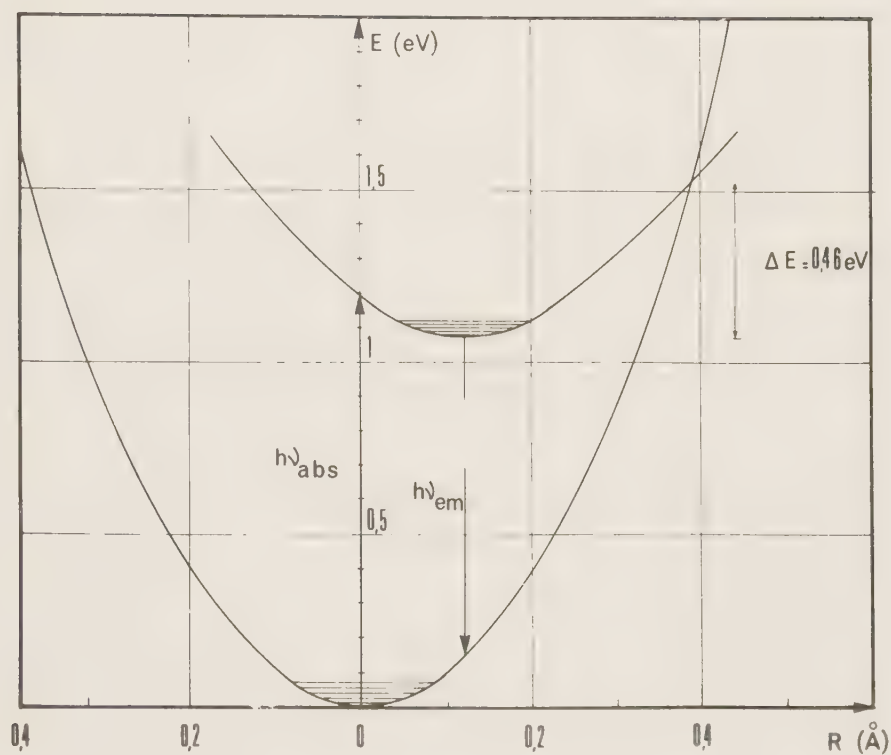


Figure IV.32 - Courbes de configuration proposées pour le centre responsable de la bande d'absorption à 1,20 eV. Les courbes tracées sont des paraboles avec, pour l'état fondamental $h\nu_g = 15$ meV, et pour l'état excité $h\nu_e = 9$ meV. $h\nu_{abs} = 1,20$ eV et $h\nu_{em} = 0,93$ eV.

blement. Comme les lacunes isolées ne sont pas stables, nous envisageons plutôt une bilacune. Cette bande à 1,20 eV disparaît dans les matériaux fortement dopés n ; la figure IV.30 représente la courbe obtenue à 4°K sur un échantillon dopé Te, avec $N = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Cette disparition semble montrer que la lacune de gallium joue un rôle important ; en effet, on sait que ces lacunes s'associent aux atomes de Te pour former le centre $V_{\text{Ga}}:\text{Te}$, de sorte que le nombre de lacunes, ou de bilacunes, libres serait plus faible dans les matériaux fortement dopés que dans les matériaux non dopés.

Nous avons montré au § IV.4.b. que le décalage de Stokes de ce centre devrait être supérieur à 150 meV. Le maximum d'émission doit donc se situer au-dessous de 1,05 eV. Dans la littérature, il existe relativement peu de résultats concernant cette zone ; cependant, Alferov ⁽⁹¹⁾⁽⁹²⁾ relève une émission autour de 1 eV, et Sugiyama ⁽⁹³⁾ rapporte l'existence de deux bandes à 1,01 eV et 0,93 eV. Nous avons porté sur la figure IV.31 cette dernière qui paraît intéressante dans la mesure où l'auteur montre qu'elle est aussi associée à la lacune de gallium. Il semble raisonnable, dans ces conditions, de supposer qu'il peut s'agir de l'émission correspondant à notre bande d'absorption. Comme précédemment, il est alors possible de donner l'allure des courbes de configuration de ce centre. Pour la bande d'émission à 0,93 eV, Sugiyama fournit la variation de l'intensité avec la température (cf. figure IV.31.b) ; on observe, qu'au-dessus d'une certaine température, l'émission décroît fortement suivant une loi exponentielle. Ce phénomène, prévisible dans le modèle en courbe de configuration, correspond à l'augmentation de la probabilité de recombinaison non radiative avec la température, cette probabilité suit une loi en $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$. Le paramètre ΔE représente l'énergie qui sépare le sommet de la parabole de l'état excité, et son point d'intersection avec la parabole de l'état fondamental. D'après les courbes de Sugiyama, on trouve $\Delta E \simeq 0,46 \text{ eV}$. Nous avons utilisé cette valeur pour tracer les courbes de configuration (cf. figure IV.32). De ce fait, la précision est meilleure que celle obtenue pour le centre 0,9 eV ; on peut alors calculer l'énergie de vibration de l'état excité :

$$h\nu_e \simeq 9 \text{ meV}$$

L'approximation semi-classique apparaît applicable ici puisque les niveaux mis en jeu par l'absorption correspondent à des nombres de phonons allant de 7 à 18 environ. Par ailleurs, ces courbes fournissent une largeur à mi-hauteur en émission de 150 meV, ce qui n'est pas très loin de la valeur relevée sur les courbes de Sugiyama (cf. figure IV.31.a).

IV.5.e. Le deuxième mécanisme d'absorption autour de 1,20 eV

Il faut, tout d'abord, remarquer que la position à 1,20 eV que nous indiquons est approximative, dans la mesure où nous n'observons pas le maximum de cette gaussienne. Trois hypothèses permettraient d'interpréter cette absorption :

- 1) des transitions sur un centre dont l'énergie de vibration dans l'état fondamental serait grande : en effet, si $h\nu_g$ est très supérieur à kT pour $T = 296^\circ K$, la largeur W donnée par l'expression (IV.7) reste sensiblement la même entre $4^\circ K$ et l'ambiante ; pratiquement, il suffirait que $h\nu_g > 75$ meV.
- 2) une absorption par des colloïdes conducteurs dispersés dans la matrice de GaAs : ce phénomène a été observé dans NaCl par exemple ⁽¹¹⁾.
- 3) des transitions entre centres, telles que nous les avons décrites au § IV.2.c. Cette hypothèse est fortement appuyée par l'observation faite par Leclerc ⁽⁹⁴⁾ d'une variation importante du temps de décroissance de la cathodoluminescence le long d'une bande large qui se situe également autour de 1,20 eV. Un tel comportement est caractéristique des transitions de paires ⁽⁷⁶⁾⁽⁹⁵⁾ qui se produisent entre des centres séparés par une distance R variable. Si on admet une répartition statistique des valeurs de R suivant une gaussienne, on interprète bien notre résultat. Cependant, la largeur de bande observée est très importante ; cette largeur W doit être de l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison moyenne entre les deux centres ⁽⁷⁸⁾, soit (cf. (IV.8)) :

$$W_{ev} \simeq \frac{2}{R_A}$$

pour $W \simeq 0,4$ eV, on a $R_{moyen} \simeq 5$ Å. Une telle distance correspond à une densité de centres trop forte pour être plausible ; mais il n'est pas exclu que la théorie exposée au § IV.2 ne représente pas totalement ce phénomène car, dans GaP, des bandes d'émission également très larges ont été attribuées à des transitions de paires ⁽⁷⁸⁾. Dans notre cas, comme tous les échantillons ont le même comportement, il faudrait envisager des transitions entre défauts intrinsèques ; on peut penser à des paires $V_{Ga} : V_{As}$ qui s'attirant mutuellement ne seraient pas réparties au hasard dans le cristal.

D'autres études devront être réalisées pour préciser exactement le mécanisme responsable de cette absorption.

CONCLUSION

Nous avons montré que tous les échantillons de GaAs, même les plus purs, présentent une absorption extinsèque avant le gap ; ce phénomène correspond à la luminescence extrinsèque bien connue dans les matériaux massifs.

Cinq bandes d'absorption ont pu être isolées dont trois proviennent d'impuretés : l'oxygène pour la bande à 0,66 eV, le chrome pour les bandes à 0,75eV et 0,9 eV. Deux autres bandes paraissent liées à des défauts intrinsèques : la bande à 1,20 eV que nous avons associée aux lacunes de gallium et la bande à 1,40eV au centre connu $V_{Ga}:D$.

L'étude quantitative des bandes les plus intenses a montré que, dans tous les cas, il s'agissait vraisemblablement de transitions entre des niveaux localisés d'un même centre. Nous avons vu que le modèle en courbes de configuration s'appliquait bien à ces centres et nous proposons des formes de courbes pour les bandes 0,9 eV et 1,20 eV.

Il apparaît donc que la nature et le comportement des centres associés aux défauts (qualifiés de profonds) dans GaAs sont voisins de ceux que l'on rencontre dans les composés ioniques. Le centre que nous observons à 1,20 eV pourrait être rapproché, par exemple, des centres F dans les halogénures alcalins.

Ces observations devraient permettre une meilleure compréhension de tous les phénomènes mettant en jeu des niveaux profonds dans GaAs ; l'existence d'un décalage de Stokes important entre l'absorption et l'émission est un élément qui ne peut être négligé. Le centre responsable de l'absorption autour de 1,20 eV, dont l'existence n'avait jamais été mentionnée par suite de la confusion avec le complexe $V_{Ga}:D$, joue vraisemblablement un rôle primordial dans les recombinaisons radiatives sur les matériaux massifs dans lesquels nous avons montré qu'il est toujours présent. Il serait, dans ces conditions, intéressant de l'étudier en émission d'une manière systématique, et de rechercher son existence éventuelle dans les matériaux épitaxiaux ainsi que sa nature précise.

En conclusion, il faut souligner que le modèle décrit ici ne rend certainement pas compte du comportement de ces centres profonds d'une manière parfaite ; il constitue simplement une approximation dont nous montrons qu'elle semble plus proche de la réalité que le modèle délocalisé avec couplage

faible qui, explicitement ou non, est le plus souvent appliqué à GaAs. Le principal reproche fondamental qu'on puisse lui faire est de ne considérer qu'un seul mode de vibration, alors que, vraisemblablement, plusieurs modes, localisés ou pas, interviennent avec des forces de couplage plus ou moins importantes. Des études fines de photoluminescence sur des centres complexes bien particuliers (Zn-O et Cd-O) dans GaP ont montré de tels effets (⁷⁸). A notre connaissance, rien d'équivalent n'existe pour GaAs, comme d'ailleurs pour les autres semi-conducteurs à gap direct.

Nous pensons que la méthode la plus fructueuse d'analyse de ces phénomènes consiste à faire des spectres d'excitation en plus des spectres de luminescence et d'absorption. De la sorte, il est en effet possible d'associer, sans ambiguïté, les bandes d'absorption aux bandes d'émission. Toute la difficulté expérimentale réside dans la nécessité de travailler dans l'infrarouge au-delà de la zone de sensibilité des photomultiplicateurs. Par ailleurs, pour déterminer la structure interne des défauts, on pourrait utiliser des mesures telles que l'électro-absorption ou l'absorption en présence de contraintes.

CHAPITRE V

ABSORPTION EXTRINSEQUE II : NIVEAUX SUPERFICIELS, QUEUES DE BANDES

Pour achever l'étude de l'absorption optique liée aux transitions électroniques dans GaAs, il reste à analyser la région spectrale comprise entre 1,40 eV, position du dernier niveau "profond", et 1,5156 eV, énergie du pic excitonique. Sur les courbes des figures IV.22 et IV.23, il apparaît nettement au-dessus de 1,40 eV un nouveau mécanisme d'absorption à croissance très rapide. Cette région du spectre constitue ce qu'on appelle le seuil d'absorption du matériau, le coefficient d'absorption y passe de quelques cm^{-1} autour de 1,40 eV à quelques 10^4cm^{-1} dans la région excitonique (cf. figure III.7 par exemple). Elle a été étudiée de manière intensive, aussi bien en absorption qu'en luminescence. En plus de l'intérêt évidemment primordial que présente son étude puisqu'il s'agit de la région d'émission des composants électroluminescents, il se trouve que les mesures ne présentent pas les difficultés expérimentales rencontrées pour l'étude de l'absorption par les excitons (cf. Chapitre III), ou par les centres localisés (cf. Chapitre IV). En effet, les coefficients d'absorption compris entre 10cm^{-1} et 10^3cm^{-1} sont facilement mesurables. De plus, on tombe dans le domaine d'emploi des photomultiplicateurs : ceci facilite la détection de la luminescence qui, en outre, est plus intense que celle provenant des niveaux profonds.

Sans être complet, on peut citer les travaux de Hwang ⁽⁹⁶⁾⁽⁹⁷⁾⁽⁹⁸⁾⁽⁹⁹⁾⁽¹⁰⁰⁾, de Pankove ⁽⁴⁾⁽¹⁰¹⁾⁽¹⁰²⁾, de Hill ⁽¹⁶⁾⁽¹⁰³⁾, de Lucovsky ⁽¹⁰⁴⁾⁽¹⁰⁵⁾, et de Afromovitz ⁽⁵⁾, sur les matériaux très dopés dans lesquels ils font ressortir l'existence des queues de bandes, ainsi que ceux de Shah et al. ⁽⁷⁷⁾⁽³³⁾, Alferov ⁽⁹²⁾⁽¹⁰⁶⁾ et Williams ⁽¹⁰⁾⁽¹⁰⁷⁾, concernant l'émission associée aux niveaux superficiels dans les matériaux purs.

Etant donné le très grand nombre de ces résultats expérimentaux, nous ne décrirons ici que les observations originales que nous avons pu faire.

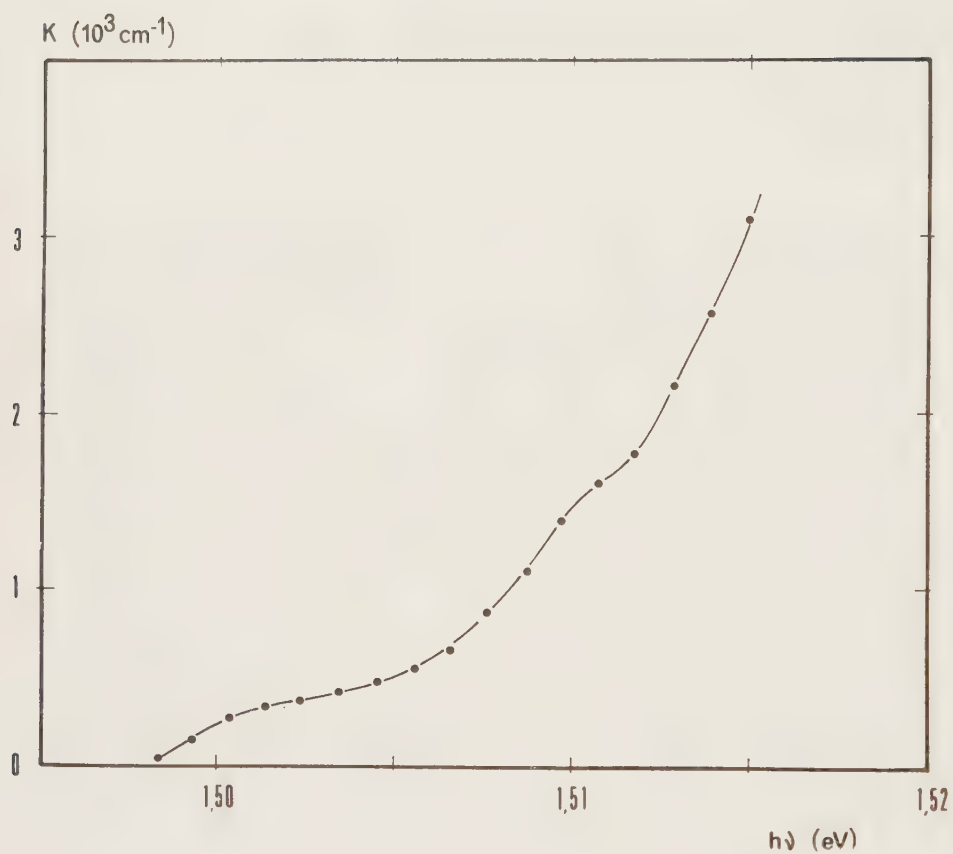


Figure V.1 - Absorption par des niveaux superficiels dans du GaAs épitaxique à 4°K. Echantillon 353α (THOMSON-C.S.F.), épaisseur 10μ.

V.1. OBSERVATION DES NIVEAUX SUPERFICIELS

Comme nous le verrons dans la suite (cf. § V.3), cette mise en évidence ne peut se faire, sauf exception, que sur des matériaux épitaxiaux. La figure V.1. représente la courbe d'absorption obtenue à 4°K sur un échantillon de type n ($N = 1,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_e = 51.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 77°K) obtenu par épitaxie en phase vapeur (provenance Thomson-C.S.F.).

On observe deux niveaux situés autour de 1,50 et 1,51 eV. La détermination précise de la position de ces niveaux est impossible parce qu'on ne peut connaître a priori la nature des transitions mises en jeu ; de plus, cet échantillon, qui avait été déposé sur un substrat semi-isolant, a dû être collé sur une lame de quartz puis poli. Il faut donc corriger les énergies relevées pour tenir compte de l'effet des contraintes. De ce fait, nous pouvons assimiler ces deux niveaux à ceux observés en cathodoluminescence par Leclerc⁽⁹⁴⁾ sur des échantillons provenant de la même série que celui que nous avons étudié. Les pics de cathodoluminescence se situent à 1,485 eV et 1,496 eV à 20°K. Ce dernier pic se retrouve également en photoconductivité sur les mêmes matériaux⁽³⁸⁾. L'écart de 11 meV entre les deux pics correspond bien à celui que nous trouvons ; dans ces conditions, le décalage provoqué par les contraintes serait de 15 meV environ.

Il est vraisemblable que ces deux pics traduisent des transitions entre la bande de conduction et deux accepteurs hydrogénéoïdes, d'énergies de liaison 35,4 meV et 24,4 meV respectivement. En photoluminescence, Williams⁽¹⁰⁾ indique 36 meV pour un niveau accepteur qu'il attribue à un défaut intrinsèque, et 26 meV pour un accepteur associé au silicium. En l'absence de mesures plus nombreuses on peut formuler l'hypothèse qu'il s'agit des mêmes centres.

Le résultat important de nos mesures réside surtout dans les fortes valeurs du coefficient d'absorption pour ces deux niveaux : 300 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} (cf. figure V.1), ce qui traduit une très grande densité des centres qui en sont responsables.

Ces transitions entre accepteurs et bande de conduction devraient conduire à un seuil en $(h\nu - E_i)^{1/2}$ pour chaque niveau (cf. § IV.2) ; il est impossible de vérifier cette loi d'après la courbe de la figure V.1 par suite du recouvrement important avec les transitions bande à bande. Par contre, nous avons observé sur un échantillon massif semi-isolant (dopé chrome) un niveau (cf. figure V.2) dont le seuil d'absorption suit à peu près une fonction en $(h\nu - E_i)^{1/2}$ entre

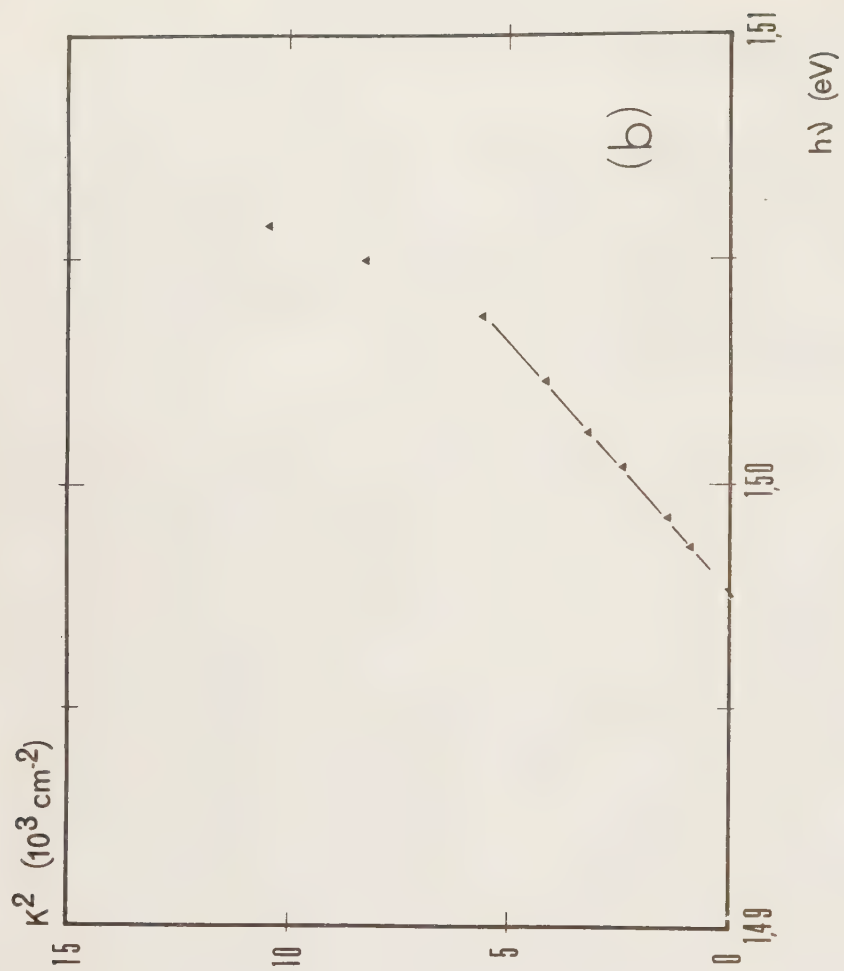
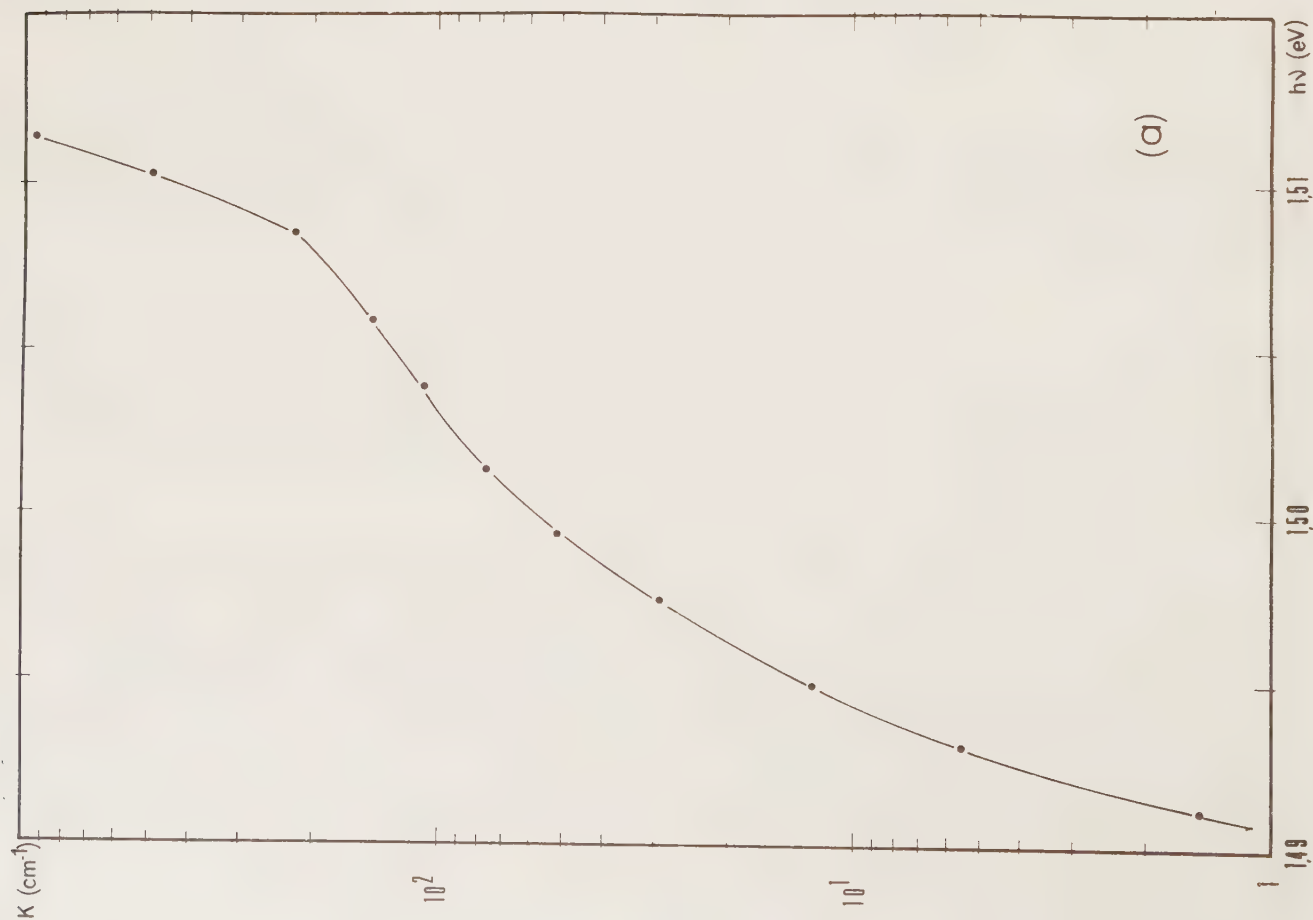


Figure V.2 - Absorption par un niveau accepteur dans
GaAs dopé chrome à 4°K
a) courbe $\text{Ln}K = f(h\nu)$
b) courbe $K^2 = f(h\nu)$

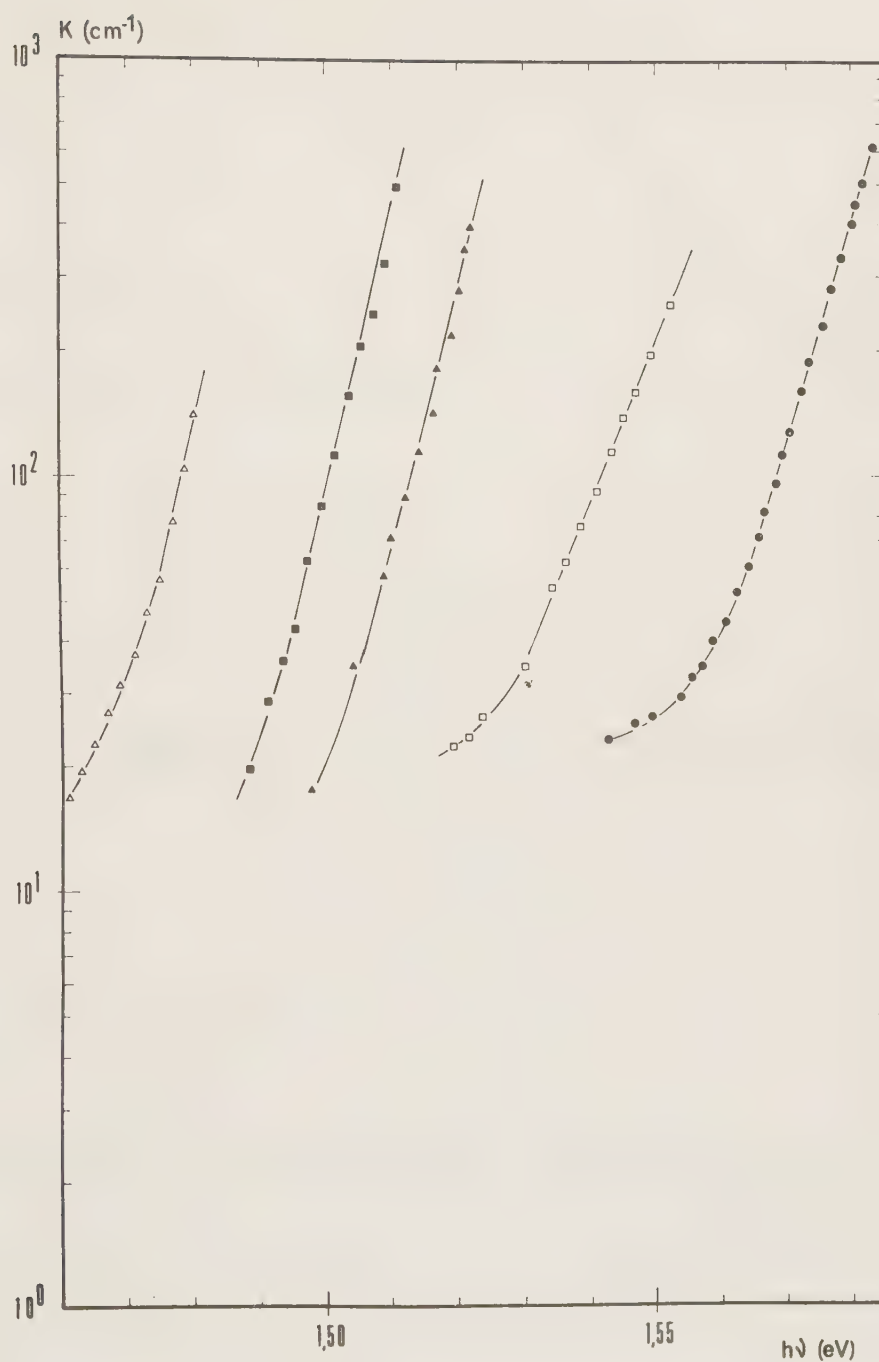


Figure V.3 - Seuils d'absorption à 4°K dans GaAs(n) massif.

△ : échantillon B 7	$N = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $E_O = 7 \text{ meV}$
■ : échantillon 45 (dopé Te)	$N = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $E_O = 6,5 \text{ meV}$
▲ : échantillon 55 (dopé Te)	$N = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $E_O = 7,5 \text{ meV}$
□ : échantillon 391 (dopé Si)	$N = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $E_O = 9,8 \text{ meV}$
● : échantillon 41 (dopé Te)	$N = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $E_O = 8 \text{ meV}$

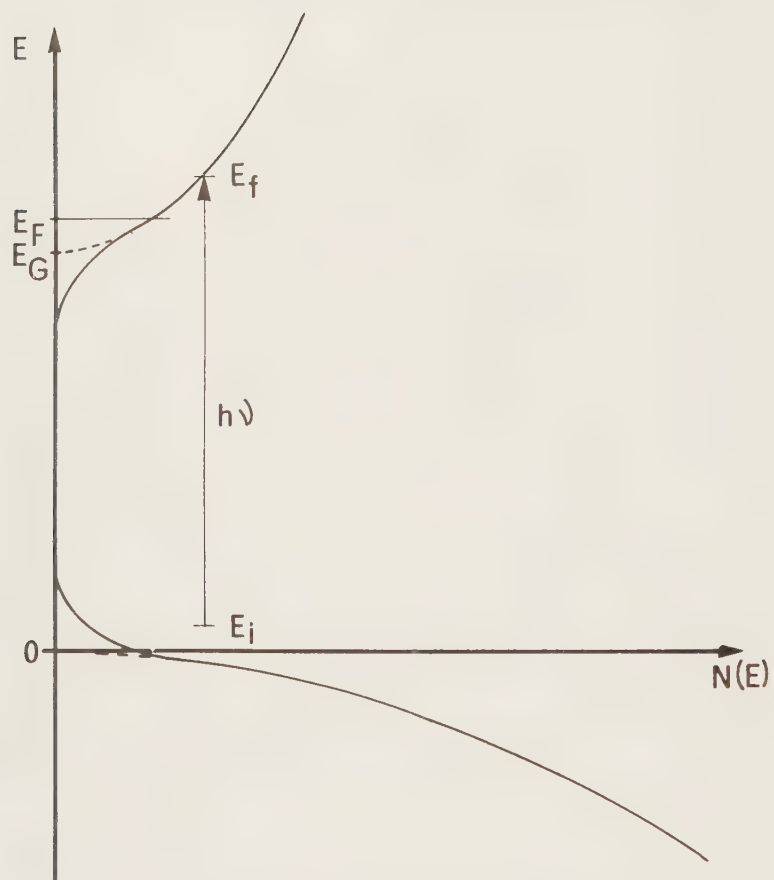


Figure V.4 - Allure des densités d'états électroniques $N(E)$ dans un matériau contenant des queues de bandes

E_F : niveau de Fermi

E_G : largeur de la bande interdite pour un cristal parfait.

50 et 500 cm^{-1} , comme le montre la figure V.2.b. Par extrapolation, on trouve $E_i = 1,4975 \text{ eV} \pm 0,5 \text{ meV}$, soit une énergie de liaison de l'accepteur de 23 meV. Ce niveau accepteur pourrait être lié à la présence du chrome introduit en grande quantité dans cet échantillon, mais nous ne pouvons l'affirmer à partir d'une seule mesure.

V.2. QUEUES DE BANDES

V.2.a. Observation expérimentale

Nous avons tracé, sur la figure V.3, les seuils d'absorption obtenus à 4°K sur une série de monocristaux massifs de type n. Si on compare ces courbes à celles obtenues sur les matériaux épitaxiaux purs (cf. Chapitre III), il apparaît que tous les matériaux massifs présentent une zone d'absorption extrinsèque qui se traduit par un aplatissement du seuil d'absorption. Les échantillons de type p présentent le même phénomène (cf. figure V.9). Dans le domaine que nous avons étudié, ce seuil apparaît sensiblement exponentiel, c'est-à-dire que l'on peut écrire :

$$K = \text{cste.} \exp\left(\frac{E}{E_0}\right)$$

Le paramètre E_0 , qualifié de pente du seuil, permet alors de caractériser complètement sa forme.

Un tel résultat est bien connu pour les échantillons fortement dopés (103)(16)(104)(4)(108) ; il est attribué à l'existence des queues de bande provoquées par les taux d'impuretés élevés de ces matériaux. Nos résultats montrent que ces queues de bande existent aussi dans tous les matériaux massifs, même non dopés, traduisant ainsi leur qualité médiocre par rapport aux matériaux épitaxiaux. Nous discuterons ultérieurement les conséquences que peut avoir cette nouvelle observation sur l'origine des défauts responsables de ces queues de bande.

Nous avons schématisé sur la figure V.4 l'allure des densités d'états électroniques pour un matériau contenant des queues de bande dans le cas le plus général, c'est-à-dire celui où il existe des queues de bande de conduction et de bande de valence. Pour un matériau dopé n, à 4°K, le niveau de Fermi est dans la bande de conduction, de sorte que les mesures d'absorption ne font

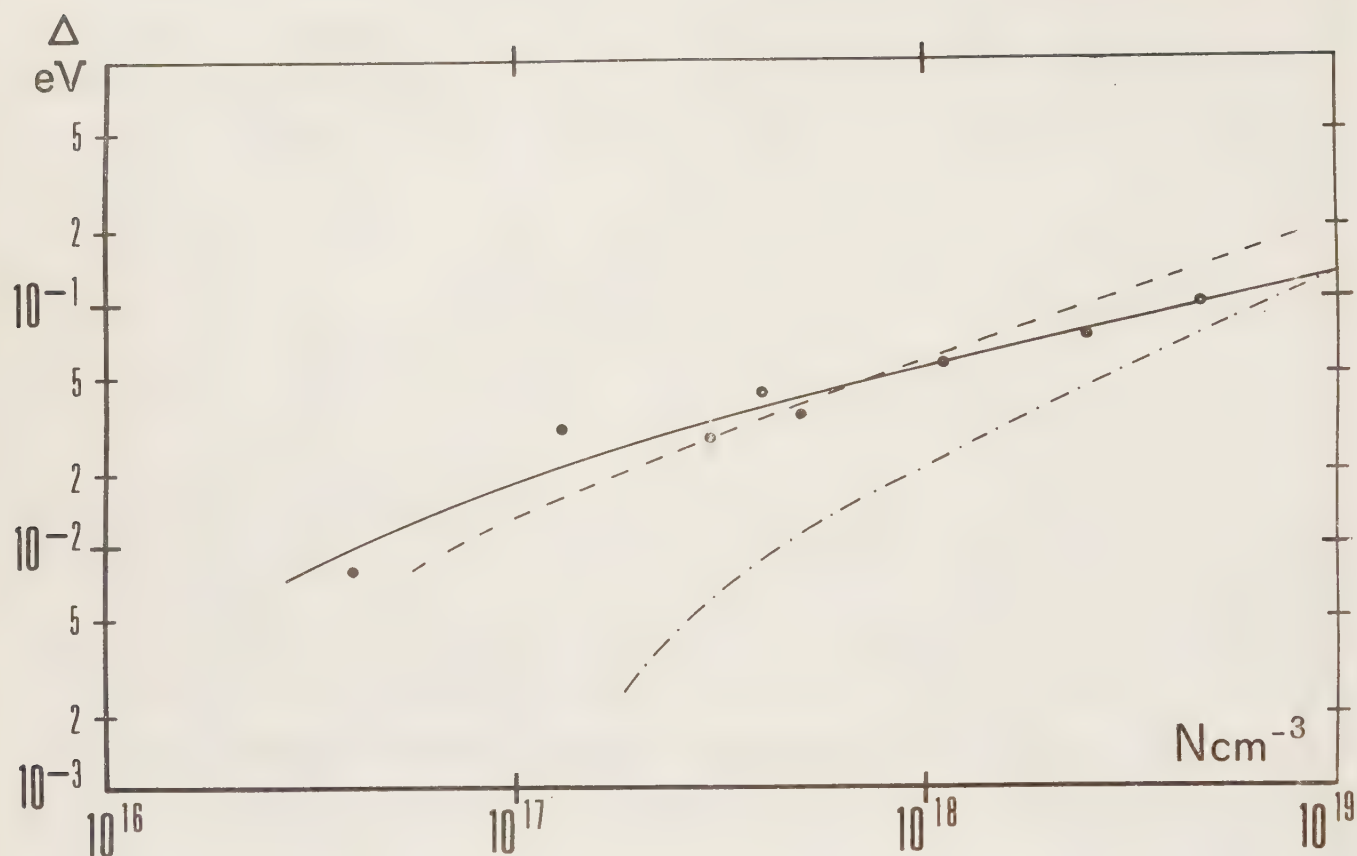


Figure V.5 - Déplacement du seuil d'absorption ($\text{\AA } 100 \text{ cm}^{-1}$) à 4°K , en fonction du nombre de porteurs libres n ($\Delta = h\nu_{100 \text{ cm}^{-1}} - 1,470 \text{ eV}$)

- : points expérimentaux
- : déplacement du niveau de Fermi dans la bande de conduction (¹¹⁴)
- : modèle de Stern-Talley (¹⁰⁸)

apparaître que la queue de la bande de valence. Les courbes de la figure V.3 traduisent donc des queues de bande de valence dans les matériaux n ; la conclusion est inversée pour des matériaux p : on observe des queues de bande de conduction.

Remarque : Sur la figure V.3 on voit apparaître, en plus de l'aplatissement du seuil, un déplacement de celui-ci vers les hautes énergies lorsque le nombre de porteurs libres augmente. Cet effet, connu sous le nom d'effet Burstein, correspond à la pénétration du niveau de Fermi dans la bande de conduction. Nous avons regroupé sur la figure V.5 les valeurs des déplacements en énergie ΔE , pris à $K = 100 \text{ cm}^{-1}$, pour N allant de 10^{16} cm^{-3} à quelques 10^{18} cm^{-3} (cette courbe a une signification dans la mesure où les pentes des seuils sont voisines).

V.1.b. Nature des queues de bandes : rappels théoriques

Plusieurs théories ont été proposées pour interpréter ces queues de densités d'états (ou queues de bandes) dans les matériaux impurs ; nous les rappelons ici, brièvement, sans entrer dans le détail des calculs.

-Elargissement des niveaux d'impuretés dans les semi-conducteurs très dopés.

On sait que, pour un dopage faible, les impuretés introduisent dans la bande interdite des niveaux discrets d'énergies bien définies. Pour des niveaux superficiels, lorsque le dopage augmente, les orbitales des électrons se recouvrent ; cette interaction entre les centres d'impuretés provoque la transformation de chaque niveau en une bande, avec la possibilité, pour les électrons, de passer d'un centre à un autre, donc de participer à la conduction. La bande formée rejoint, pour une concentration suffisante en dopant, la bande de conduction (ou la bande de valence pour les cristaux de type p) ; il n'y a alors plus de discontinuité avec la densité des états libres. Du point de vue quantitatif, compte tenu du rayon de Bohr d'un électron dans le modèle hydrogénoïde ($a^* \simeq 70 \text{ Å}$), il faut environ $N \simeq 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour que toutes les orbitales se recouvrent. Dans un matériau de type p, la même situation se produit pour des concentrations de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} .

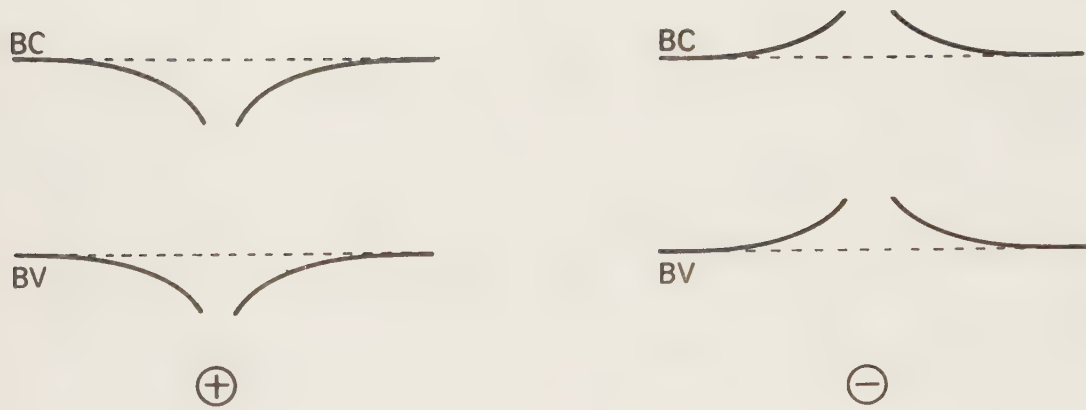


Figure V.6.a - Déformation des bandes d'énergies autour d'impuretés chargées positivement et négativement

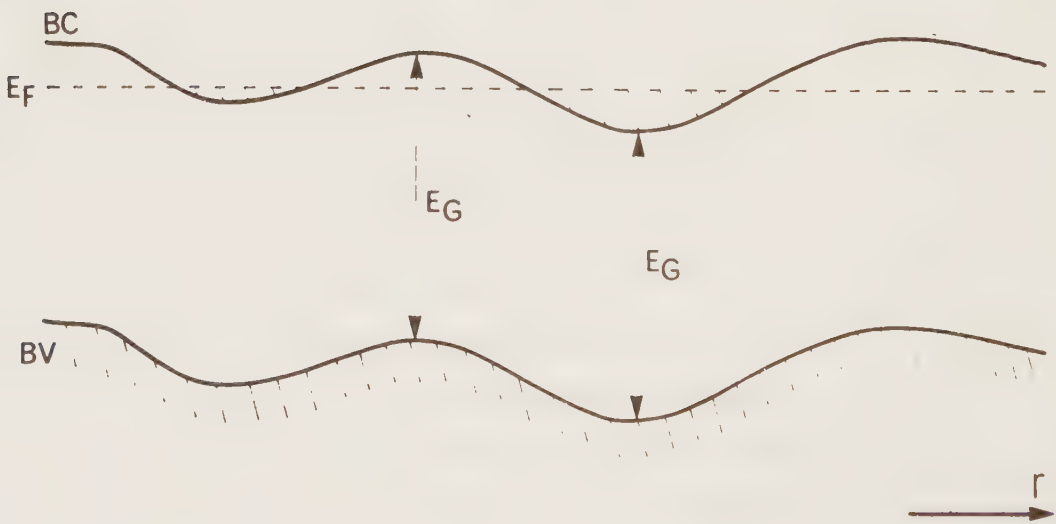


Figure V.6.b - Fluctuations des bandes d'énergie provoquées par une non-homogénéité de la distribution des impuretés dans un matériau.

Une description de ce phénomène a été proposée par Stern et Talley (¹⁰⁹) qui supposent les impuretés régulièrement réparties dans le solide et, de ce fait, se ramènent au problème de l'hydrogène solide. Nous avons tracé, sur la figure V.5, la courbe de variation du niveau de Fermi obtenu par cette théorie ; on voit facilement que l'on s'éloigne beaucoup de la réalité ce qui n'a rien d'étonnant étant donné les hypothèses grossières qui se trouvent à la base de ce calcul.

Lorsqu'on tient compte de l'inhomogénéité de répartition des impuretés, on constate (¹) que les bandes extrinsèques se forment pour des concentrations inférieures à celles du cas ordonné ; le recouvrement avec la bande intrinsèque voisine correspond à $N a^{*3} \sim 1/500$ soit :

$$\begin{aligned} N &\sim 6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ pour GaAs type n} \\ \text{et} \quad N &\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ pour GaAs type p} \end{aligned}$$

Ce mécanisme expliquerait la formation de queues de bande de conduction dans les matériaux n, et de bande de valence dans les échantillons de type p. Nos résultats ont montré qu'il existe en fait une queue de bande de valence dans les matériaux n (et de bande de conduction dans les p), si bien que ce modèle, le premier à avoir été utilisé, ne permet pas d'interpréter toutes les observations expérimentales.

-Fluctuations de potentiel : Approximation semi-classique.

Jusqu'à maintenant, nous n'avons pas tenu compte de l'influence électrostatique des impuretés chargées sur les bandes : à proximité d'impuretés chargées positivement (donneurs ionisés), les bandes sont déplacées vers le bas (cf. figure V.6.a) et vers le haut près d'impuretés négatives (accepteurs ionisés). Les impuretés étant réparties d'une manière aléatoire, des petits éléments de volume découpés dans le solide ne contiennent pas tous le même nombre d'impuretés ; de ce fait, leur potentiel moyen v variera d'un point à l'autre du cristal. L'équilibre thermique impliquant un alignement du niveau de Fermi dans tout le volume du cristal, on observera des fluctuations des bandes autour de ce niveau de référence (cf. figure V.6.b).

Kane (¹¹⁰) a montré que si le taux d'impuretés est élevé, une statistique gaussienne s'applique bien à ce problème. Dans ces conditions, si on se place dans l'approximation semi-classique ou de Thomas-Fermi qui consiste à supposer les fluctuations de potentiel suffisamment lentes pour que la densité d'états en chaque point soit la même que celle du cristal parfait, on peut

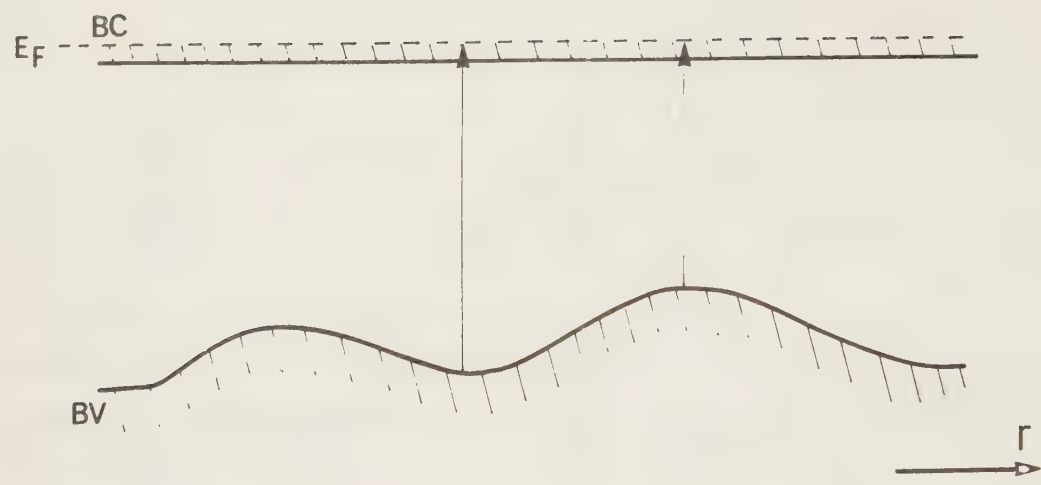


Figure V.6.c - Fluctuations du gap associées aux contraintes.

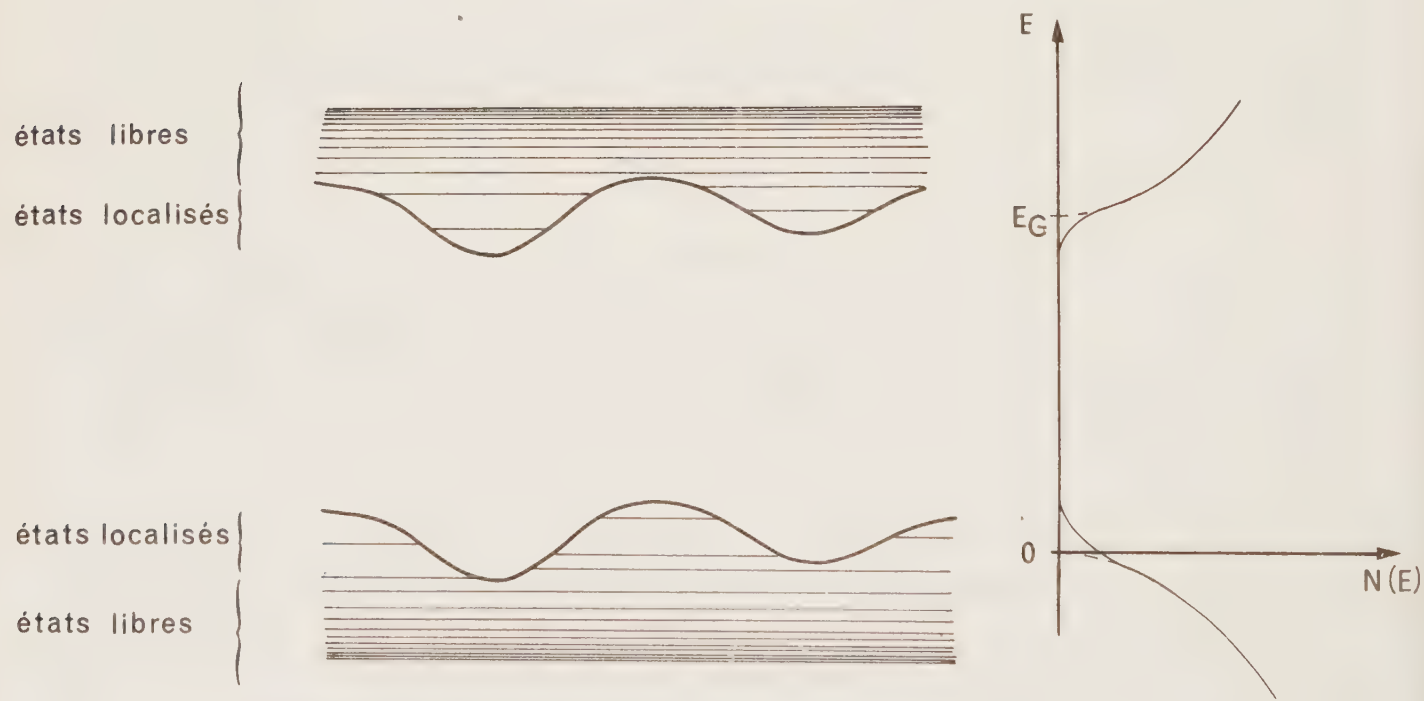


Figure V.7 - Niveaux d'énergie localisés et libres dans un matériau présentant des fluctuations de potentiel, densité d'états $N(E)$ correspondant à ce phénomène.

facilement déterminer la forme des queues de densité d'états que l'on trouve sensiblement gaussienne ; mais le résultat le plus important est que ce modèle fait apparaître des queues (d'ailleurs identiques) pour la bande de conduction et la bande de valence, aussi bien dans les matériaux n que p. Cependant, les transitions étant toujours localisées, c'est-à-dire représentées par des verticales sur la figure V.6.b, ce modèle ne conduit pas à une queue d'absorption, et ne permet donc pas d'interpréter valablement les résultats expérimentaux.

-Fluctuations de la largeur de la bande interdite provoquées par les contraintes.

Les contraintes, parce qu'elles font varier le paramètre du réseau, modifient la largeur de la bande interdite d'un semi-conducteur. Si ces contraintes ne sont pas réparties de manière homogène dans le cristal, elles doivent conduire à la formation de queues de bandes (cf. figure V.6.c). Dans un échantillon de type n, nous pensons que la bande de conduction reste sensiblement horizontale afin de maintenir la neutralité électrique en chaque point du cristal ; les variations de largeur du gap n'ont, en effet, aucune influence électrostatique (pour un échantillon de type p, on ferait le raisonnement inverse). Dans ces conditions, il apparaît une queue de bande de valence pour les matériaux n, et une queue de bande de conduction dans les matériaux p. Cette fois, même dans l'approximation semi-classique, la forme du seuil d'absorption reflètera ces queues de bandes aussi bien pour des matériaux n que p.

L'origine de ces contraintes peut être multiple : dislocations (¹¹¹), déformations du réseau par des amas d'impuretés, tensions résultant de la fabrication du cristal etc...

-Fluctuations de potentiel : cas quantique

Lorsque les fluctuations du potentiel électrostatique sont importantes, l'approximation semi-classique (modèle de Kane) ne s'applique plus ; en effet, il faut alors tenir compte de la localisation des électrons dans les cuvettes de potentiel, avec la possibilité d'apparition de niveaux discrets (cf. figure V.7). Les dimensions de ces puits de potentiel étant variables, les niveaux qu'ils contiennent forment une queue d'états à l'extrémité de chaque bande. Halperin et Lax (¹¹²)(¹¹³) ont donné la forme de ces queues d'états, en utilisant une méthode variationnelle, et en supposant que les fluctuations de potentiel suivent une statistique gaussienne.

Il faut noter que, même en l'absence de potentiel attractif pour les trous (c'est-à-dire d'accepteurs ionisés), il existe des états localisés

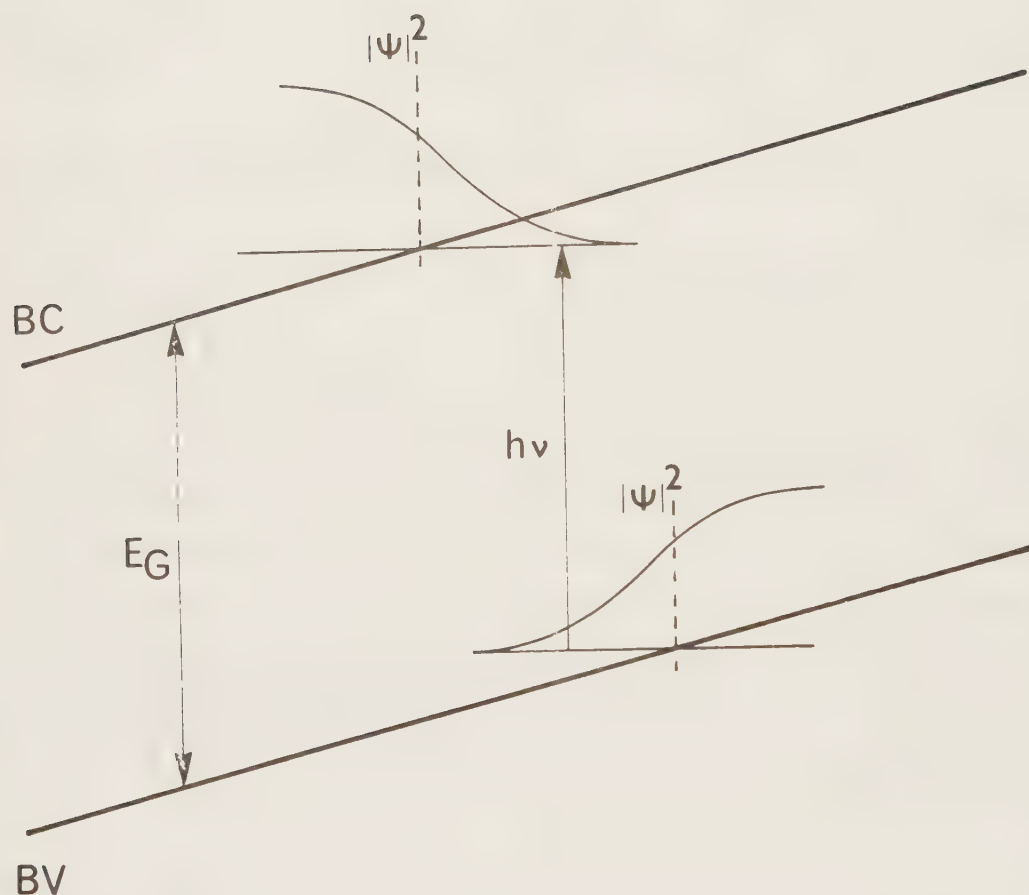


Figure V.8 - Effet Franz-Keldysh dans un semi-conducteur homogène auquel est appliqué un champ électrique uniforme.

$|\psi|^2$ module de la fonction d'onde au voisinage et dans la bande interdite.

de trous, donc une queue de bande de valence dans les matériaux n, non compensés ; ces états liés se produisent dans les fluctuations négatives du potentiel répulsif provenant d'ions positifs (cf. figure V.7).

-Effet Franz-Keldysh, fluctuations du champ électrique

En présence d'un champ électrique uniforme, le seuil d'absorption d'un solide est déplacé vers les basses énergies, et sa forme devient exponentielle. Ce phénomène, décrit théoriquement par Franz et Keldysh, se comprend facilement en constatant que le champ électrique, qui incline les bandes, fait ressortir l'influence de l'effet tunnel, c'est-à-dire de la partie évanescence de la fonction d'onde des électrons dans la bande interdite. On voit, sur la figure V.8, que cet effet provoque des transitions pour des énergies $h\nu < E_g$. La forme du spectre est directement reliée à l'allure des fonctions d'onde tunnels qui sont naturellement à décroissance exponentielle.

En l'absence de champ électrique extérieur, toujours par suite des fluctuations de la répartition des impuretés chargées, il existe dans le solide un champ local non-uniforme ; Redfield (¹¹⁴) a proposé d'interpréter les queues d'états à partir des fluctuations de ce champ local. La forme de la courbe d'absorption est alors simplement donnée par une intégration sur la valeur du champ de la fonction correspondant à l'effet Franz-Keldysh uniforme, avec en plus un terme multiplicatif pour tenir compte de la probabilité de trouver une valeur donnée du champ dans chaque élément de volume.

En résumé, on constate, dans tous les cas, que les queues de bandes résultent d'une inhomogénéité du matériau (répartition des impuretés ou des contraintes). Une telle inhomogénéité de l'espace entraîne la disparition de la propriété du vecteur d'onde d'une particule d'être un bon nombre quantique ; la formation des queues d'états en est une conséquence directe.

Parmi les divers modèles que nous venons de décrire, nous avons vu que le premier (élargissement des niveaux d'impuretés) ne rend pas compte totalement des observations expérimentales ; de même, Hwang (¹¹⁵) a montré que le modèle de Kane (approximation semi-classique) conduit à des queues d'états beaucoup trop étendues. Il faut donc retenir principalement les deux derniers modèles qui partent, en fait, de la même réalité physique, à savoir des fluctuations du potentiel électrostatique vu sous l'angle des puits de potentiel ou du champ électrique fluctuant. Leurs domaines d'application se complètent : il semble que le modèle de Redfield s'applique bien aux états situés près des bandes paraboliques qui peuvent être assimilés à des états libres, alors que celui d'Halperin-Lax rendrait mieux compte des états les plus profonds. Ce dernier modèle ne

permet d'ailleurs pas le calcul de la densité des états les plus voisins des bandes ; pour l'appliquer, on doit réaliser arbitrairement la jonction entre la bande parabolique et la queue d'états qu'il fournit. En plus de ces deux modèles, il faut également retenir le rôle possible joué par les contraintes.

Il serait vain de vouloir tirer des conclusions définitives de l'analyse de la forme expérimentale des courbes d'absorption ; en effet, les divers modèles fournissent toujours des lois à caractère exponentiel. Pour faire une sélection, il faudrait étudier le coefficient d'absorption sur un très large domaine. Or, on arrive juste à effectuer des mesures précises sur deux décades, la limite inférieure étant essentiellement imposée par les autres mécanismes d'absorption (porteurs libres, niveaux profonds), et la limite supérieure par l'épaisseur minimale des échantillons.

Cependant, sans entrer dans ces détails concernant les formes des courbes, on peut immédiatement déduire de nos résultats une conclusion qualitative importante concernant la nature des défauts qui provoquent les queues de bandes. La figure V.3 montre en effet que le paramètre de ces queues de bandes ne dépend pas du taux des impuretés introduites par le dopage du matériau. Sur l'ensemble de nos échantillons, nous avons observé que E_0 varie de 6 meV à 9 meV environ sans qu'il soit possible de corrélérer cette valeur avec le dopage, même lorsqu'il atteint quelques 10^{18} cm^{-3} . Nous pensons donc que les défauts intrinsèques, et surtout les contraintes, doivent être rendus responsables de ces queues de bandes, plutôt que les impuretés introduites par le dopage lorsque leur densité n'excède pas quelques 10^{18} cm^{-3} .

V.3. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA FORME DES QUEUES DE BANDES

Nous avons analysé les variations avec la température du seuil d'absorption, entre 296°K et 4°K, sur les divers types de matériaux suivants :

- n fortement dopé,
- n faiblement dopé,
- n non dopé,
- p dégénéré,
- compensé.

Pour ces deux dernières catégories, nos résultats recoupent ceux de Afromowitz ⁽⁵⁾, alors que pour les premières, nous obtenons des

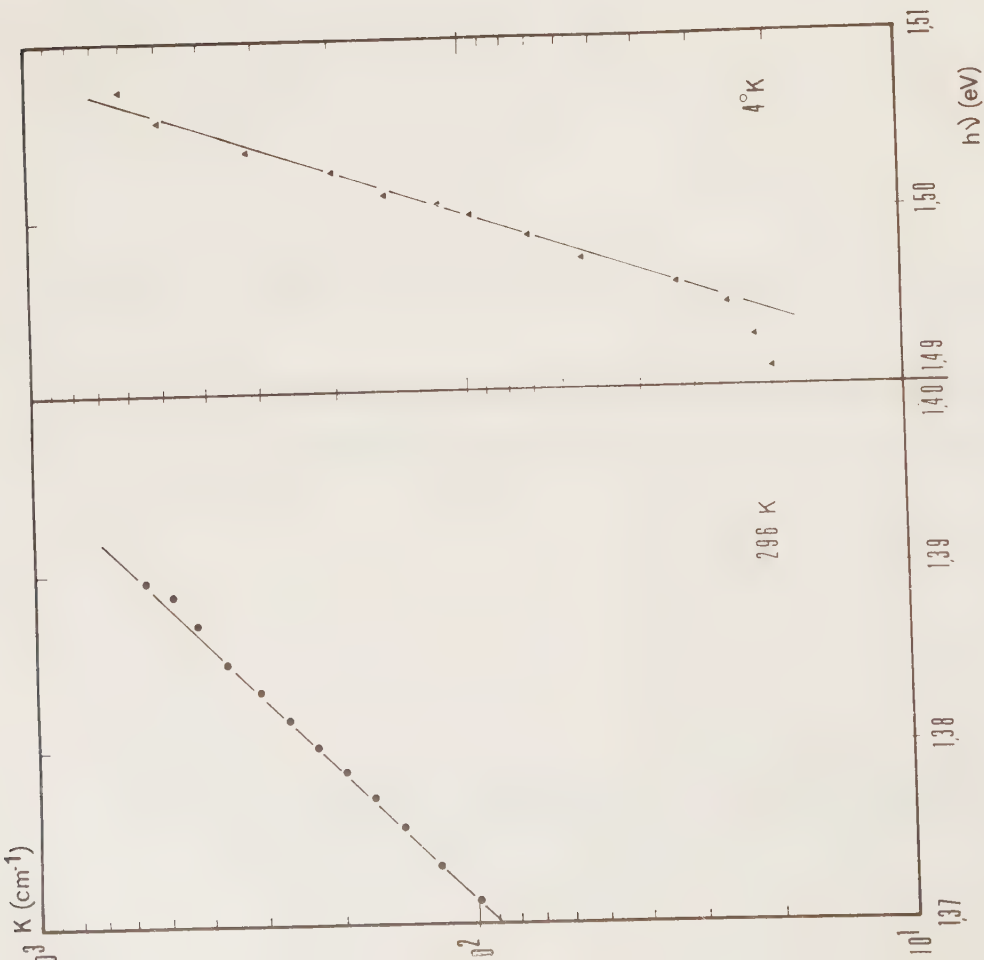


Figure V.9 - Seuil d'absorption à 296°K et 4°K pour GaAs (p), avec $P = 2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$
 $E_O = 3,6 \text{ meV}$ à 4°K ;
 $E_O = 10 \text{ meV}$ à 296°K

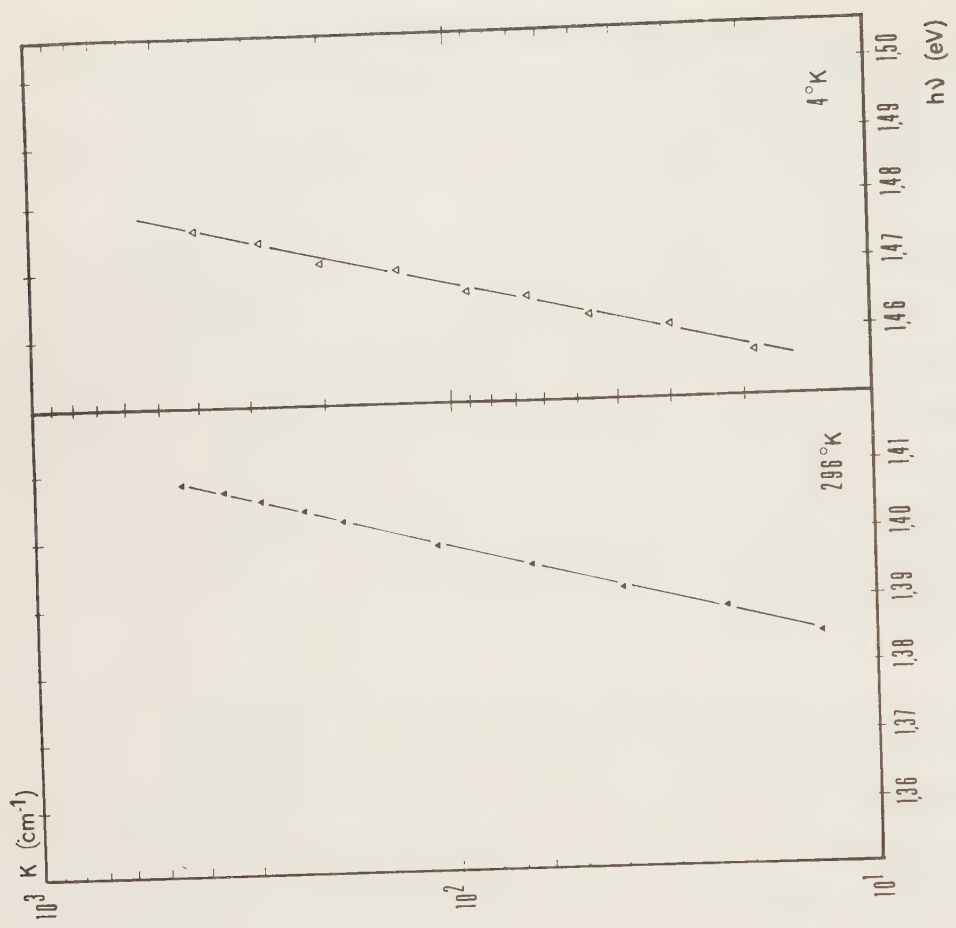


Figure V.10 - Seuil d'absorption d'un échantillon compensé (dopé chrome)
 $E_O = 6 \text{ meV}$ à 4°K et 296°K

variations avec la température qui n'avaient pas été mentionnées par d'autres auteurs ⁽⁴⁾⁽¹⁶⁾⁽¹¹⁶⁾.

V.3.a. Matériaux p^+ et matériaux compensés

Nous avons représenté sur les figures V.9 et V.10, les seuils d'absorption de deux échantillons massifs : l'un de type p ($P = 2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$), l'autre compensé, à 296°K et 4°K. Pour éviter de fausser les résultats, nous n'avons pas fait de correction de l'absorption par les porteurs libres sur l'échantillon p, et nous avons seulement représenté la zone où celle-ci est négligeable.

On constate que la pente du seuil E_0 varie de 3,6 meV à 4°K jusqu'à 10 meV à l'ambiante pour l'échantillon p, alors qu'elle reste de l'ordre de 6 meV sur l'échantillon compensé, quelle que soit la température. Cette observation confirme parfaitement les résultats obtenus par Afromowitz sur des matériaux identiques. L'invariance de la pente pour les matériaux compensés avait conduit cet auteur à affirmer que les variations existant pour les échantillons p ne pouvaient pas être attribuées aux phonons ; un tel mécanisme serait évidemment identique dans tous les matériaux.

Pour interpréter cet élargissement du seuil lorsque la température croît, Afromowitz reprend le modèle de Redfield (cf. § V.2). Dans un tel modèle, il faut imposer au champ électrique une limite supérieure au-delà de laquelle l'approximation de l'effet Franz-Keldysh et de l'électron libre n'est plus valable. Cette limitation conduit à considérer autour des impuretés un rayon $R_{\min}$ à l'intérieur duquel, le champ ayant dépassé la valeur maximale, les calculs ne sont plus applicables. Afromowitz montre qu'alors les variations de E_0 avec T peuvent être interprétées comme des variations de $R_{\min}$ avec T. Le rayon $R_{\min}$ se calcule facilement à partir de la section efficace de diffusion d'un électron par un centre chargé négativement. Cette section efficace varie avec l'énergie initiale de l'électron diffusant : dans le cas d'un semi-conducteur non dégénéré, l'énergie moyenne des porteurs étant fournie par $\bar{E} = \frac{3}{2} kT$, on en déduit la variation de $R_{\min}$ avec T. D'après les courbes fournies par Afromowitz, ce modèle permet bien d'interpréter les importantes variations de E_0 relevées au-dessus de 100°K (cf. figures 27 à 29 dans référence ⁽⁵⁾). Par contre, Afromowitz ne donne pas d'interprétation de la faible augmentation de E_0 visible sur ces

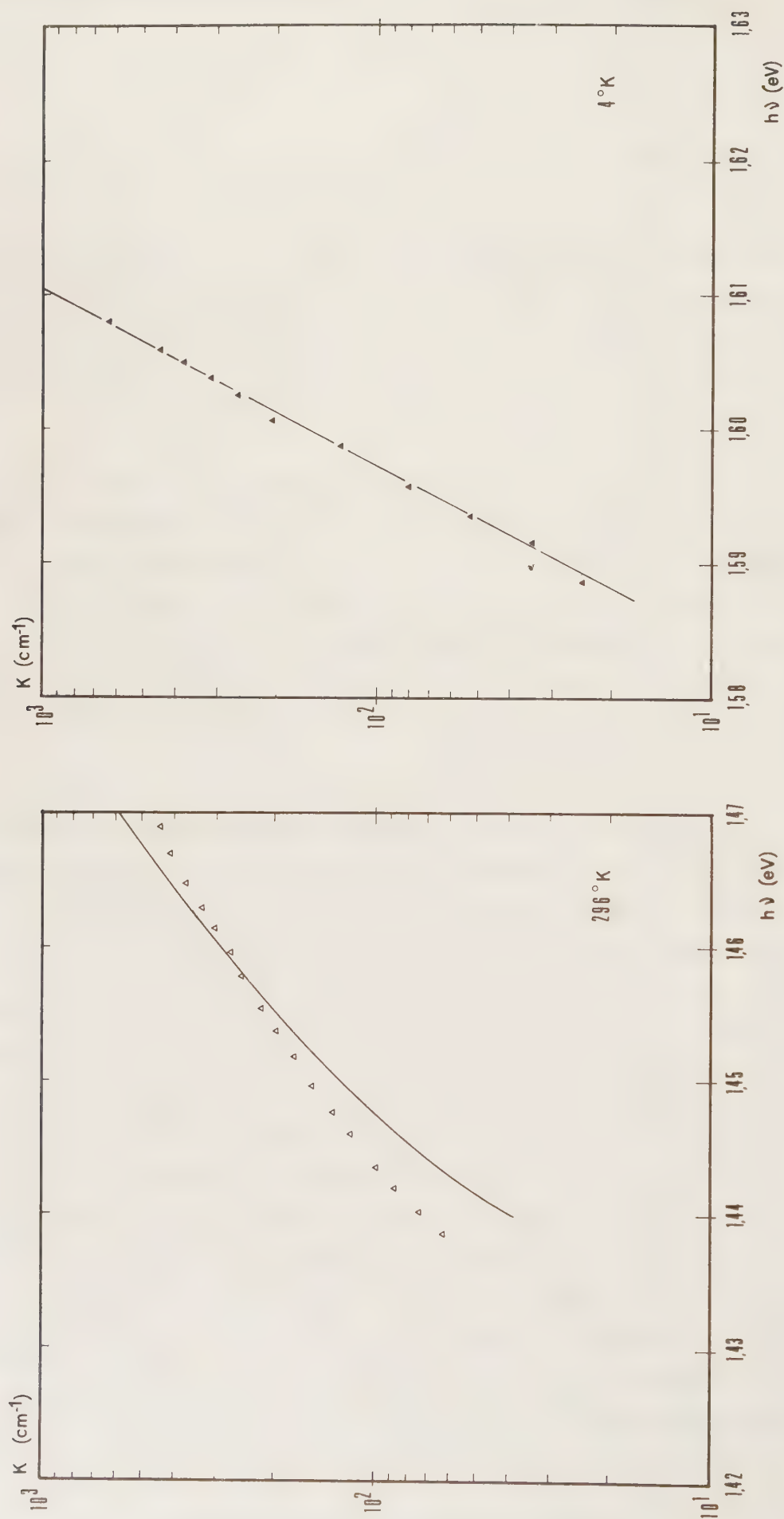


Figure V.11. - Variation du seuil d'absorption avec la température dans GaAs (n) : $N = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Les courbes continues représentent les valeurs calculées à l'ordinateur avec notre modèle pour $E_F = 100 \text{ meV}$, $E_{oc} = E_{ov} = 6 \text{ meV}$, $E_G = 1,43 \text{ eV}$ à 296°K , $E_G = 1,52 \text{ eV}$ à 4°K .

courbes entre 4°K et 100°K : nous reviendrons sur ce point par la suite.

Physiquement, le phénomène qui provoque la variation de $R_{\min}$, par l'intermédiaire de celle de la section efficace de diffusion d'un électron sur un centre chargé est équivalent à un effet d'écrantage du potentiel du centre par les électrons libres. L'augmentation de E_0 avec T peut donc être attribuée au renforcement de l'effet d'écran provoqué par l'augmentation de la température. Dans ces conditions, on conçoit bien que pour les matériaux compensés, ou vides de porteurs (¹¹⁷), il n'y ait pas de variation des queues de bande avec la température. De plus, avec ce modèle, on doit également s'attendre à une absence de variation de E_0 avec la température dans les matériaux dégénérés. La théorie de l'effet d'écran linéaire montre, en effet, que la longueur d'écran Q^{-1} qui rend compte de l'effet d'écran dans l'expression du potentiel créé par un centre chargé écranté :

$$V(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \cdot \exp(-Qr)$$

est indépendante de la température dans de tels matériaux (¹¹⁷). D'ailleurs, dans le modèle d'Afromowitz, si l'énergie de Fermi E_F est de l'ordre de grandeur de $\frac{3}{2} kT$ (ou supérieure), il n'y a plus de variation de la section efficace de diffusion des particules avec T puisque leur vitesse moyenne est fixée par E_F . Numériquement, pour $P = 2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (échantillon n° 13 dans réf. (⁵)), le niveau de Fermi est à environ 25 meV dans la bande de valence ; nous pensons donc que les variations observées par Afromowitz sur ce matériau ne peuvent être attribuées, en tout cas dans leur totalité, à l'effet d'écran comme le fait cet auteur.

Pour déterminer le mécanisme qui doit alors être considéré, nous avons étudié le cas des matériaux de type n dégénérés.

V.3.b. Matériaux n dégénérés

La figure V.11 montre un exemple type de variation du seuil avec la température dans GaAs (n) avec $N = 5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Dans ce cas, l'énergie de Fermi atteint environ 100 meV et l'importante variation observée ($E_0 = 15 \text{ meV}$ à 296°K et $E_0 = 8 \text{ meV}$ à 4°K) ne peut être attribuée à une variation de l'effet d'écran. Par contre, on peut s'attendre à ce que la répartition de Fermi des électrons dans la bande de conduction ait une influence sur la forme du seuil.

A 4°K, le seuil d'absorption dépend uniquement de la queue de la bande de valence ; mais à 296°K, on doit tenir compte de la probabilité d'occupation des états dans la bande de conduction. Si on note $N_i(E_i)$, la densité des états initiaux, et $N_f(E_f)$ la densité des états finals possibles, le coefficient d'absorption $K(h\nu)$ s'écrit :

$$K(h\nu) = \text{cste} \int N_f(E_f) \cdot N_i(E_i) \cdot dE_i$$

avec :

$$E_f = E_i + h\nu$$

L'intégration doit être prise, en toute rigueur, de $-\infty$ à $+\infty$. $N_i(E_i)$ est égal à la densité des états $D(E_i)$ dans la bande de valence et dans sa queue de bande ; en revanche, on a :

$$N_f(E_f) = \frac{D(E_f)}{1 + \exp \frac{E_f - E_F}{kT}}$$

E_F : énergie de Fermi

$D(E_f)$: densité des états dans la bande de conduction et dans sa queue de bande.

Afin de programmer l'intégration numérique sur ordinateur, nous avons mis les fonctions $D(E)$ sous une forme simple en supposant les queues de bandes exponentielles et en les raccordant aux lois paraboliques de manière continue sur les dérivées premières. $D(E_f)$ et $D(E_i)$ sont alors définis par :

$$D(E_f) = \frac{N_c \sqrt{E_{oc}}}{2,34} \exp \left[\frac{E_f - E_G}{E_{oc}} \right] \text{ pour } E_f < E_G + \frac{E_{oc}}{2}$$

et

$$D(E_f) = N_c (E_f - E_G)^{1/2} \text{ pour } E_f > E_G + \frac{E_{oc}}{2}$$

$$D(E_i) = \frac{N_v \sqrt{E_{ov}}}{2,34} \exp \left[\frac{E_i}{E_{ov}} \right] \text{ pour } E_i > -\frac{E_{ov}}{2}$$

et

$$D(E_i) = N_v (-E_i)^{1/2} \text{ pour } E_i < -\frac{E_{ov}}{2}$$

E_{oc} et E_{ov} : paramètres des queues de bandes de conduction et de valence,

N_c et N_v : densités des états dans les bandes de conduction et de valence,

E_G : largeur de la bande interdite.

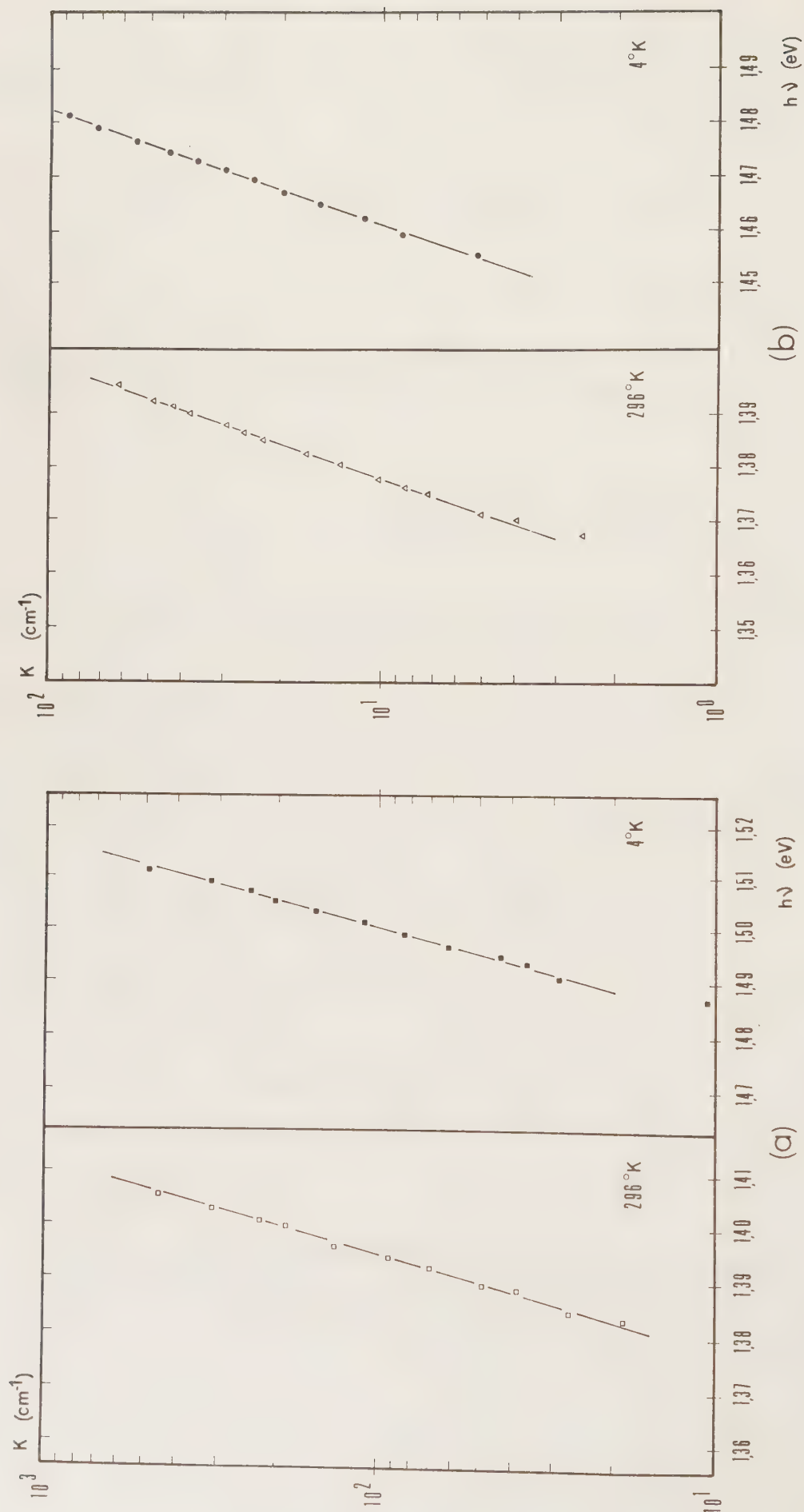


Figure V.12 - Seuils d'absorption de deux échantillons faiblement dopés.

- a) $N = 4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $E_0 = 7.5 \text{ meV}$ à 296°K $E_0 = 7 \text{ meV}$ à 4°K
 b) $N = \text{quelques } 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $E_0 = 9.3 \text{ meV}$ à 296°K $E_0 = 9.1 \text{ meV}$ à 4°K

Afin de limiter le temps de calcul, nous avons fixé arbitrairement la borne inférieure d'intégration à $(E_F - nkT)$. Pour $n = 5$, le résultat obtenu devient indépendant de n ; nous avons donc conservé cette valeur. L'intégration s'arrête à une valeur supérieure fournie par un test de convergence.

La figure V.11 représente les courbes obtenues à 296°K et 4°K pour un niveau de Fermi à 100 meV dans la bande de conduction. On a pris $E_{ov} = 6$ meV, et pour E_{oc} , qui n'intervient pas avec cette valeur de E_F , on a choisi arbitrairement $E_{oc} = 6$ meV. A 4°K, on trouve bien une droite de pente 6 meV ; par contre, à 296°K, le seuil s'aplatit lorsque $h\nu$ croît. La courbe expérimentale présente le même effet, mais l'accord n'est pas parfait du point de vue quantitatif. Cet écart peut être attribué aux simplifications que nous avons faites particulièrement en admettant une bande de conduction purement parabolique ce qui ne doit plus être vrai à plus de 100 meV dans cette bande. Finalement, ce phénomène rend assez bien compte des variations du seuil d'absorption avec la température pour les matériaux n dégénérés. On peut alors expliquer de la même manière les variations relevées par Afromowitz sur les matériaux p dégénérés ; nous avons montré précédemment qu'elles ne s'interprétaient pas avec le modèle proposé par cet auteur.

V.3.c. Matériaux n faiblement dopés

La figure V.12 montre qu'il n'y a pratiquement pas de variation de la pente du seuil entre 4°K et 296°K pour des matériaux dopés n , avec N allant de quelques 10^{16} cm^{-3} à $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; cette dernière valeur correspond à $E_F \sim 25$ meV. Donc lorsque $E_F < kT_{(amb)} = 25$ meV, l'effet d'écran, qui varie certainement avec la température, a une influence suffisamment faible sur la forme des queues de bandes pour que cette variation ne soit plus sensible. En outre, si on effectue le même calcul de $K(h\nu)$ que pour les matériaux dégénérés, on observe que la répartition statistique des états libres autour du niveau de Fermi n'a pratiquement aucune influence sur la forme de $K(h\nu)$ dans le domaine expérimental où nous nous plaçons.

Ce cas de matériaux faiblement dopés apparaît donc identique à celui des matériaux compensés.

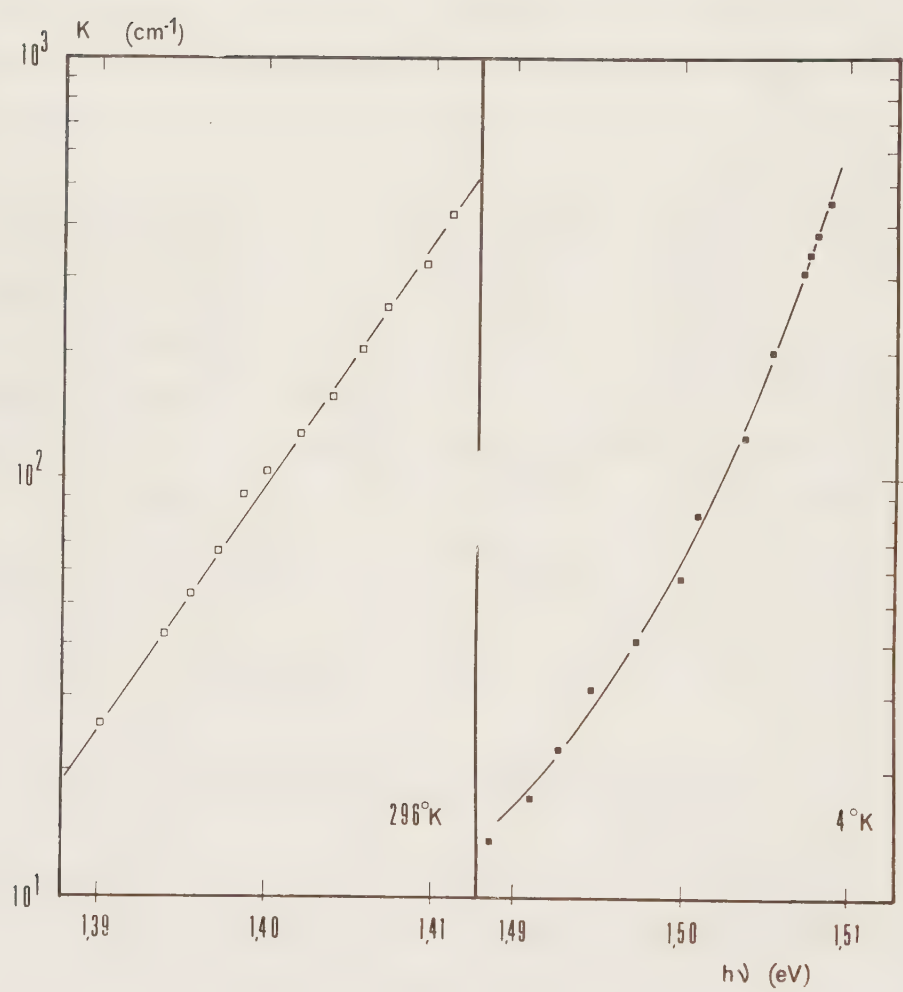


Figure V.13 - Variation du seuil d'absorption avec la température pour un matériau pur ($N \simeq$ quelques 10^{15}cm^{-3} , non compensé).

V.3.d. Matériaux non dopés

Nous donnons sur la figure V.13 les courbes d'absorption à 4°K et 296°K d'un matériau pur, contenant quelques 10^{15} e⁻ par cm³. L'élargissement du seuil, lorsque la température croît, ne peut être interprété à partir d'une variation de l'effet d'écran ou de la distribution de Fermi des électrons, puisqu'on a montré précédemment que ces mécanismes sont déjà insensibles dans les matériaux n au-dessous de $N = 4.10^{17}$ cm⁻³.

Nous pensons qu'il s'agit alors d'un élargissement dû au couplage avec les phonons ; la queue d'absorption observée dans ce matériau s'identifie, dans cette hypothèse, avec la queue du pic excitonique dont nous avons vu, au chapitre III, qu'elle augmentait aussi avec la température.

Dans les matériaux très impurs, cette queue de bande intrinsèque est masquée par la queue de bande extrinsèque qui a été analysée précédemment.

Une telle conclusion paraît en contradiction avec celle d'Afromowitz qui affirmait que le couplage avec les phonons ne joue aucun rôle dans l'élargissement du seuil d'absorption de GaAs. En fait, si on observe les courbes d'Afromowitz, on relève une faible variation de la pente du seuil des matériaux p entre 4°K et 100°K ; la valeur de cette pente, dans cette gamme de températures (2 à 4 meV), ainsi que celle de sa variation (~ 1 à 2 meV), nous incite à penser qu'il s'agit là d'un effet dû au couplage avec le réseau. Comme nous l'avons signalé au paragraphe V.3.a, cette observation expérimentale ne pouvait pas être expliquée dans le modèle d'Afromowitz.

CONCLUSION

Nous avons montré que les variations du seuil d'absorption avec la température dans les matériaux de type n fortement dopés sont provoquées par la répartition statistique des états vides autour du niveau de Fermi. Pour les matériaux non dopés, il n'y a pas d'élargissement du seuil à température croissante. Il apparaît donc que dans tous les matériaux de type n, les queues de bandes de valence sont indépendantes de la température, c'est-à-dire que l'effet d'écran est constant (matériaux dégénérés), ou faible (matériaux peu dopés). L'influence de l'effet d'écran n'est visible que sur les matériaux p non dégénérés. Pour les matériaux p dégénérés, nous pensons qu'un mécanisme identique à celui envisagé par les échantillons de type n doit être considéré.

En outre, les résultats obtenus sur les meilleurs matériaux laissent apparaître le rôle du couplage avec les phonons, rôle qui était prévisible dès lors que nous l'avons mis en évidence pour les excitons.

Du point de vue pratique, il faut retenir que dans tous les matériaux massifs, même les plus purs, il existe des queues de bandes indépendantes du dopage ; généralement, cette existence n'était admise que pour les échantillons fortement dopés. Une telle observation traduit certainement une inhomogénéité microscopique des monocristaux massifs, la mesure de ces queues de bandes constituant alors un moyen de caractérisation des matériaux. Nous avons montré que leur origine pouvait être recherchée dans des phénomènes de contraintes plutôt que dans un effet électrostatique des impuretés.

CONCLUSION

Dans le but de préciser l'influence des défauts, et en particulier des phonons, sur les états électroniques d'un semi-conducteur du type III-V, nous avons étudié l'absorption optique de l'arséniure de gallium entre 0,6 eV et 1,5 eV et confronté nos résultats avec ceux fournis par d'autres méthodes d'analyse.

L'appareillage utilisé a été conçu de manière à assurer une bonne précision, particulièrement aux basses températures (jusqu'à 4°K), sur toute la région du spectre envisagée où le coefficient d'absorption passe de quelques 10^{-3} cm^{-1} à quelques 10^4 cm^{-1} . Cette précision nous a permis d'isoler les divers mécanismes intrinsèques et extrinsèques qui participent à l'absorption optique entre 0,6 eV et 1,5 eV.

En plus de l'observation des transitions des porteurs libres à l'intérieur de la bande de conduction et des transitions interbandes ou excitoniques, processus intrinsèques bien connus, nous avons mis en évidence, dans tous les matériaux massifs de type n ou p, une absorption extrinsèque entre 0,6 eV et 1,5 eV. Cette absorption varie suivant les échantillons ; au total, à 4°K, nous avons décelé cinq bandes d'absorption situées autour de 0,66 eV, 0,75 eV, 0,9 eV, 1,20 eV et 1,40 eV. Les trois premières sont spécifiques à certains matériaux et doivent donc être attribuées à des impuretés, vraisemblablement à l'oxygène pour la bande à 0,66 eV et au chrome pour les deux suivantes. En revanche, la bande à 1,20 eV se retrouve, bien qu'avec des amplitudes légèrement différentes, dans tous les échantillons ; elle provient sans doute des lacunes de gallium. De même, la bande à 1,40 eV existe dans tous les matériaux n, et nous avons montré qu'elle pourrait constituer la bande d'absorption du centre V_{Ga} :Donneur.

L'analyse théorique de la forme des courbes d'absorption associées aux transitions d'un centre localisé vers une bande continue nous a permis d'affirmer qu'un tel mécanisme ne pouvait pas rendre compte du comportement des trois bandes de plus hautes énergies. En revanche, nous montrons qu'un modèle de transition entre deux niveaux localisés d'un même centre convient parfaitement, tant du point de vue de la forme gaussienne des courbes d'absorption que de leur évolution en fonction de la température. Cette observation fait ressortir l'analogie qui existe entre GaAs et les composés plus nettement ioniques (II-VI).

En outre, pour un des mécanismes d'absorption apparaissant sur nos courbes autour de 1,20 eV, nous avons été amené à faire l'hypothèse des transitions entre centres.

Enfin, toujours dans le domaine extrinsèque, nous avons observé des transitions entre des niveaux accepteurs hydrogénoïdes et la bande de conduction. Comme le prévoit le modèle classique des transitions dans les semi-conducteurs, l'absorption près du seuil suit alors une loi en $(h\nu - E_i)^{1/2}$.

A côté de ces effets strictement extrinsèques, nous avons étudié l'influence des défauts sur les mécanismes intrinsèques : transitions bande à bande et excitonique, et absorption par les porteurs libres.

Dans tous les échantillons massifs, même non dopés, le seuil d'absorption bande à bande apparaît élargi par rapport à ce qu'il est dans les matériaux épitaxiaux. Les queues de bandes existent donc même en l'absence de taux d'impuretés importants introduits pour le dopage. Cette observation devrait conduire à reconsidérer un peu les modèles de queues de bandes qui se sont, jusqu'ici, surtout attachés à rendre compte des forts taux de dopage. Quelle que soit leur origine exacte (impuretés, contraintes etc..), ces queues de bandes, que l'on pourrait qualifier de résiduelles par rapport à celles des matériaux très dopés, traduisent une inhomogénéité microscopique des monocristaux.

En revanche, nous avons montré que dans les matériaux épitaxiaux, le pic d'absorption de l'exciton libre ne paraît pas être sensiblement perturbé par la présence de défauts. Avec la précision de nos mesures, nous déterminons ainsi la position du pic excitonique à $\pm 0,2$ meV près, soit : $E_{ex} = 1,5156$ eV.

Nous avons également analysé l'absorption due aux porteurs libres dans GaAs (n) et donné une formule empirique permettant son calcul entre 0,6 eV et 1,2 eV à 296°K et 4°K, quel que soit le dopage.

Dans tous les mécanismes que nous venons de décrire, extrinsèques puis intrinsèques, nos mesures à températures variables font ressortir l'influence considérable des phonons.

L'importance du rôle joué par les phonons, dans le cas de l'absorption par les porteurs libres est évidente puisqu'il s'agit d'un processus indirect. Notre analyse expérimentale et théorique a permis de fixer les contributions respectives des phonons longitudinaux et transversaux acoustiques.

A l'opposé, la contribution des phonons à l'absorption excitonique doit être la plus faible puisqu'il s'agit de transitions directes. Cependant, nous avons observé un élargissement du pic excitonique avec la température que nous attribuons au couplage exciton-phonon. La forme des courbes, gaussienne et exponentielle, est compatible avec cette hypothèse, de même que l'estimation, à partir de la comparaison avec d'autres solides ioniques, de l'intensité du couplage exciton-phonon optique dans GaAs.

Ce couplage explique aussi les variations avec la température du seuil d'absorption dans certains échantillons massifs très purs de type n et, entre 4°K et 100°K, dans les échantillons p. Nous avons en effet montré que, dans les échantillons n au-dessous de quelques 10^{17} cm^{-3} , le seuil n'est pas influencé par l'effet d'écran qui varie avec la température. De même, la variation de la distribution de Fermi des électrons, dont nous démontrons qu'elle joue un rôle prépondérant dans les échantillons dégénérés (n ou p), n'a pas d'influence dans les matériaux peu dopés.

Enfin, les transitions purement extrinsèques sont également couplées avec les phonons. Notre analyse nous a conduit à envisager, dans ce cas, des modes localisés de vibration, c'est-à-dire que l'on rend bien compte du couplage des états électroniques avec le réseau en utilisant le modèle des courbes de configuration. Nous proposons de telles courbes pour les centres 0,9 eV, 1,20 eV et 1,40 eV ; les énergies des phonons localisés de ces centres dans leur état fondamental sont respectivement de 13 meV, 15 meV et 50 meV, et de 9 meV et 22 meV dans l'état excité pour les deux derniers. Ce modèle prévoit en outre un important déplacement de Stokes de l'absorption par rapport à l'émission pour chaque centre. Là encore, il apparaît dans GaAs des phénomènes tout à fait comparables à ceux observés dans les solides ioniques.

En résumé, outre les informations complémentaires obtenues sur des phénomènes déjà connus, on peut retenir de cette étude trois conclusions générales :

- 1) la nature localisée des transitions faisant intervenir des niveaux profonds,
- 2) la présence de queues de bandes indépendantes du dopage, au-dessous de quelques 10^{18} cm^{-3} , dans les matériaux massifs, avec les conséquences que cela implique quant à leur origine,
- 3) l'importance du couplage de toutes les transitions avec les phonons, sensible même pour l'exciton libre, et qui fait intervenir des phonons

localisés dans le cas des niveaux profonds.

Ces conclusions, en particulier la dernière, devraient conduire à reconsidérer un certain nombre de conceptions concernant la luminescence dans GaAs. Par exemple, l'existence dans tous les échantillons massifs d'un défaut intrinsèque, qui absorbe les photons autour de 1,20 eV et doit émettre autour de 0,90 eV, a vraisemblablement une grosse importance sur les mécanismes de recombinaison dans ce matériau. Plus généralement, pour tous les centres profonds, le couplage fort avec le réseau que nous observons et le décalage de Stokes qui en découle ne peuvent être négligés.

En outre, ces résultats montrent que l'absorption optique apporte des éléments importants de caractérisation d'un matériau, aussi bien dans le domaine des niveaux profonds où nous avons vu son importance, que dans celui des transitions bande à bande ou assimilées. Dans ce cas, par exemple, la largeur du pic excitonique ou l'intensité de l'absorption par les niveaux superficiels renseignent sur la qualité d'une couche épitaxiale, l'analyse des queues de bande étant applicable aux échantillons massifs.

Les propriétés des défauts dans GaAs, mise en valeur par cette étude, ne constituent pas un phénomène isolé, mais doivent certainement s'appliquer aussi aux autres composés III-V. C'est ce que nous avons vérifié en étudiant le phosphore d'indium (InP) dans lequel nous retrouvons une bande d'absorption se comportant exactement comme la bande à 1,20 eV de GaAs, ainsi qu'une bande spécifique aux matériaux dopés au chrome, analogue à la bande à 0,9 eV de GaAs. Il serait donc intéressant de reprendre cette étude sur d'autres composés III-V et sur des mélanges ternaires pour préciser les énergies des bandes d'absorption et des modes de vibration associés aux divers défauts, et ainsi tenter de déterminer les paramètres qui les conditionnent. La nature exacte des défauts, en particulier de celui provoquant l'importante absorption autour de 1,20 eV, pourrait être recherchée, dans GaAs comme dans les autres composés, par une étude de l'influence des traitements thermiques ; des mesures d'absorption en lumière polarisée, ou sous contraintes, renseigneraient sur leurs structures internes.

En outre, il serait très utile de faire, sur les mêmes échantillons, des mesures simultanées de luminescence et d'absorption optique afin d'associer exactement les bandes d'émission et d'absorption provenant de chaque centre. La méthode la plus fructueuse pour analyser ces phénomènes consisterait certainement à faire des spectres d'excitation ; mais sa mise en pratique, pour les semi-conducteurs à gap direct, est conditionnée par un problème d'intensité de luminescence.

Parallèlement à ces études qui fournissent des informations sur les transitions à l'intérieur de chaque centre, des mesures de photoconductivité permettraient de rechercher le couplage existant entre les niveaux localisés sur les défauts et les bandes d'énergie du cristal.

Enfin, une étude comparative sur plusieurs composés III-V pourrait aussi être entreprise en ce qui concerne le couplage exciton-phonon, et plus généralement l'ensemble des mécanismes intrinsèques.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) P. AIGRAIN, *Physica* 20, 978, 1954.
- (²) V.L. BONCH-BRUYEVICH, *The Electronic Theory of Heavily doped Semiconductors* Am.Else.Publ. N.Y., 1966.
- (³) D.A. CUSANO, *Solid State Commun.*, 2, 353, 1964.
- (⁴) J.I. PANKOVE, *Phys.Rev.*, 140, 6A, 2059, 1965.
- (⁵) M.A. AFROMOWITZ, Ph.D. Columbia University (USA), 1969.
- (⁶) M.D. STURGE, *Phys.Rev.*, 127, 3, 768, 1962.
- (⁷) H. MAHR, *Phys.Rev.*, 132, 5, 1880, 1963.
- (⁸) Y.P. GNATENKO, *Opt. and Spectrosc.*, 29, 2, 179, 1970.
- (⁹) S.M. SZE, J.C. IRVIN, *Solid State Electron.*, 11, 599, 1968.
- (¹⁰) E.W. WILLIAMS, *Trans.Metall.Soc.Aime*, 239, 387, 1967.
- (¹¹) J.H. SCHULMAN, W.P. COMPTON. *Color centres in solids* (Pergamon Press 1962).
- (¹²) E.W. WILLIAMS, *Phys.Rev.*, 168, 3, 922, 1968.
- (¹³) C.J. HWANG. *Phys.Rev.*, 180, 3, 827, 1969.
- (¹⁴) W.G. SPITZER, J.M. WHELAN. *Phys.Rev.*, 114, 1, 59, 1959.
- (¹⁵) I. BALSLEV. *Phys.Rev.*, 173, 3, 173, 1968.
- (¹⁶) D.E. HILL. *Phys.Rev.*, 133, 3A, 866, 1964.
- (¹⁷) J. LEFEVRE, D. BOIS, P. PINARD, *J.Opt.Soc.America*, 58, 9, 1230, 1968.
- (¹⁸) E.M. OMEL'YANOVSKII et al., *Sov.Phys.Semicond.*, 4, 2, 316, 1970.
- (¹⁹) C.E. JONES et al., *J.of the Electrochemical Soc.*, 113, 5, 504, 1966.
- (²⁰) E. HAGA, H. KIMURA, *J.Phys.Soc.Japan*, 19, 9, 1596, 1964.
- (²¹) D. BOIS, P. PINARD, *J. of Phys. E*, 4, 399, 1971.
- (²²) P. LEYRAL, D. BOIS, P. PINARD, (à paraître dans *J.of Sol.State Chem.*)
- (²³) D.T.F. MARPLE, *J.A.P.*, 35, 4, 1241, 1964.
- (²⁴) A.G. THOMPSON et al., *Can.J.Phys.*, 44, 2927, 1966.
- (²⁵) J.P. WALTER, M.L. COHEN, *Phys.Rev.*, 183, 3, 763, 1969.
- (²⁶) R. BANERJEE, Y.P. VARSHNI, *Can.J.Phys.*, 47, 451, 1969.
- (²⁷) T.S. MOSS, *Optical Properties of Semiconductors*, Butterworths, London, 1961.
- (²⁸) E. HAGA, H. KIMURA, *J.Phys.Soc.Japan*, 18, 6, 777, 1963.
- (²⁹) E. HAGA, H. KIMURA, *J.Phys.Soc.Japan*, 19, 5, 658, 1964.
- (³⁰) O.V. VAKULENKO, M.P. LISITSA. *Sov.Phys.Solid State*, 9, 4, 769, 1967.
- (³¹) H. EHRENREICH, *Phys.Rev.*, 120, 6, 1951, 1960.
- (³²) C. BENOIT A LA GUILLAUME, C. TRIC, *J.Phys.Chem.Solids*, 25, 837, 1964.
- (³³) J. SHAH, R.C.C. LEITHE, R.E. NAHORY, *Phys.Rev.*, 184, 3, 811, 1969.

- (34) E. BOGARDUS, H.B. BEBB, Phys.Rev., 176, 993, 1968.
- (35) R.C.C. LEITE, J. SHAH, Phys.Rev.Lett., 23, 23, 1332, 1969.
- (36) M.A. GILLES, P.T. BAILEY, D.E. HILL, Phys.Rev., 174, 3, 898, 1968 et 187, 3, 1181, 1969.
- (37) R.E. NAHORY, Phys.Rev., 178, 3, 1293, 1969.
- (38) C. RICHARD, Thèse 3ème Cycle, Paris 1971.
- (39) J.L. SHAY, Phys.Rev. B, 2, 4, 803, 1970.
- (40) J.L. SHAY, R.E. NAHORY, Solid State Commun., 7, 13, 945, 1969.
- (41) T. NISHINO et al., J.Phys.Soc.Japan, 26, 1555, 1969.
- (42) N.M. KOLCHANOVA, G.N. TALALAKIN, E.A. KRETOVA. Sov.Phys.Semicond., 4, 1, 174, 1970.
- (43) M.A. GILLES, P.T. BAILEY, D.E. HILL, J.of Luminescence 1,2, 562, 1970.
- (44) W. CZAJA, Phys.Kond.Mat., 12, 226, 1971.
- (45) A. BALDERESCHI et al., Phys.Rev.Lett., 25, 6, 373, 1970.
- (46) C.G. KUPER, G.D. WHITFIELD "Polarons and Excitons" (Oliver and Boyd, Lond.1962) et R.J. ELLIOTT, Phys.Rev., 108, 1384, 1957.
- (47) R.S. KNOX, Solid Stat.Phys., suppl.5 (Academic Press, N.Y. 1963).
- (48) D. AUVERGNE, J. CAMASSEL, Phys.Stat.Sol., 44, 687, 1971.
- (49) L. LANDAU, Mécanique Quantique (M.I.R., 1967).
- (50) D.L. DEXTER, Solid Stat.Phys., vol.6 (Academic Press, N.Y. 1958).
- (51) D.T.F. MARPLE, Phys.Rev., 150, 728, 1966.
- (52) G.E. HITE, D.T.F. MARPLE, Phys.Rev., 156, 3, 850, 1967.
- (53) Y. TOYOZAWA, Prog.Theor.Phys.(Kyoto), 20, 53, 1958.
- (54) Y. TOYOZAWA, Prog.Theor.Phys.(Kyoto), 27, 89, 1962.
- (55) Y. TOYOZAWA, Prog.Theor.Phys.(Kyoto), 20, 455, 1959.
- (56) T.H. KEIL, Phys.Rev., 144, 2, 582, 1966.
- (57) G.D. MAHAN, Phys.Rev., 145, 2, 602, 1966.
- (58) J. SAK, Phys.Rev.Lett., 25, 24, 1654, 1970.
- (59) T.B. BATEMAN et al., J.Appl.Phys., 30, 544, 1959.
- (60) Y. TOYOZAWA, Techn.Rep.ISSP, 119, 1964.
- (61) C.J. JOHNSON et al., Appl.Opt., 8, 8, 1667, 1969.
- (62) B. AYRAULT, Thèse, Paris, 1970.
- (63) T. PANKEY, J.Appl.Phys., 41, 2, 697, 1970.
- (64) L.K. VODOP'YANOV, Sov.Phys.Solid State, 8, 204, 1966.
- (65) V.C. BURKIG et al., J.Appl.Phys., 40, 8, 3268, 1969.
- (66) L.W. AUKERMAN, J.Appl.Phys., 34, 3590, 1963.
- (67) J.L. McNICHOLS, Trans.IEEE, Nucl.Sci., 14, 46, 1967.
- (68) W.P. DUMKE, Phys.Rev., 132, 5, 1998, 1963.
- (69) D.M. EAGLES, J.Phys.Chem.Solids, 16, 76, 1960.
- (70) J.S. BLAKEMORE, Phys.Rev., 163, 3, 809, 1967.

- (⁷¹) J. CALLAWAY, Phys.Rev., 156, 3, 860, 1967.
- (⁷²) H.B. BEBB, Phys.Rev., 185, 3, 1116, 1969.
- (⁷³) D.B. FITCHEN, Physics of Color Centres (Academic Press, N.Y. Lond., 1968).
- (⁷⁴) J.J. HOPFIELD, J.Phys.Chem. Solids, 10, 110, 1959.
- (⁷⁵) D. CURIE, Luminescence Cristalline (Dunod 1960).
- (⁷⁶) R. DINGLE, Phys.Rev., 184, 3, 788, 1969.
- (⁷⁷) J. SHAH, R.C.C. LEITE, Phys.Rev., 176, 3, 938, 1968.
- (⁷⁸) T.N. MORGAN et al., Phys.Rev., 180, 3, 845, 1969, J. of Lumines., 1, 420, 1970.
- (⁷⁹) D.K. BRICE, Phys.Rev., 188, 3, 1280, 1969.
- (⁸⁰) E.W. WILLIAMS, Brit.J.Appl.Phys., 18, 253, 1967.
- (⁸¹) E. BURSTEIN, Proc.Photoconductivity Conf., 1954 (John Wiley, N.E. 1956).
- (⁸²) K.L. BHATIA, Can.J.Phys., 49, 374, 1971.
- (⁸³) E.F. GROSS, V.I. SAFAROV et al., Sov.Phys.Solid State, 11, 2, 277, 1969.
- (⁸⁴) E.W. WILLIAMS, Solid State Commun., 9, 279, 1971.
- (⁸⁵) E. FABRE, C.R. Acad.Sci., 270, 13, 848, 1970.
- (⁸⁶) J.C. CARBALLE, Thèse 3ème Cycle, Caen 1967.
- (⁸⁷) R.W. HAITSY, G.R. CRONIN, Symposium Phys.Semicond., Paris 1964.
- (⁸⁸) D.R. HEATH, Brit.J.Appl.Phys., 2, 1, 29, 1968.
- (⁸⁹) G.A. ALLEN, Brit.J.Appl.Phys., 2, 1, 593, 1968.
- (⁹⁰) N.M. KOLCHANOVA, D.N. NASLEDOV, Sov.Phys.Semicond., 4, 2, 294, 1970.
- (⁹¹) Z.I. ALFEROV et al., Sov.Phys.Sol.State, 8, 2589, 1967.
- (⁹²) Z.I. ALFEROV et al., Sov.Phys.Semicond., 2, 10, 1204, 1969.
- (⁹³) K. SUGIYAMA, Japan J.Appl.Phys., 6, 601, 1967.
- (⁹⁴) P. LECLERC, M. HIRTZ (Communication privée).
- (⁹⁵) J.S. JAYSON et al., Phys.Rev.,B, 4, 2, 477, 1971.
- (⁹⁶) C.J. HWANG, J.Appl.Phys., 40, 4, 1983, 1969.
- (⁹⁷) C.J. HWANG, J.Appl.Phys., 40, 9, 3731, 1969.
- (⁹⁸) C.J. HWANG, J.Appl.Phys., 40, 11, 4584, 1969.
- (⁹⁹) C.J. HWANG, J.Appl.Phys., 40, 11, 4591, 1969.
- (¹⁰⁰) C.J. HWANG, J.Appl.Phys., 38, 12, 4811, 1967.
- (¹⁰¹) J.I. PANKOVE, Proc.Int.Conf.Phys.S.C., Kyoto, 1966.
- (¹⁰²) J.I. PANKOVE, J.Appl.Phys., 39, 12, 5368, 1968.
- (¹⁰³) D.E. HILL, J.Appl.Phys., 36, 11, 3405, 1965.
- (¹⁰⁴) G. LUCOVSKY, Appl.Phys.Lett., 5, 37, 1964.
- (¹⁰⁵) G. LUCOVSKY, Solid State Commun., 3, 105, 1965.
- (¹⁰⁶) Z.I. ALFEROV et al., Sov.Phys.Semicond., 4, 7, 1089, 1971.
- (¹⁰⁷) E.W. WILLIAMS, J.Phys.Chem.Solids, 30, 1289, 1968.
- (¹⁰⁸) J. LEFEVRE, Thèse, Lyon 1967.

- (¹⁰⁹) F. STERN, R.M. TALLEY, Phys.Rev., 100, 6, 1638, 1955.
- (¹¹⁰) E.O. KANE, Phys.Rev., 131, 1, 79, 1963.
- (¹¹¹) C. BENOIT A LA GUILLAUME, Thèse, Paris 1958.
- (¹¹²) B.I. HALPERIN, M. LAX, Phys.Rev., 148, 2, 722, 1966.
- (¹¹³) B.I. HALPERIN, M. LAX, Phys.Rev., 153, 3, 802, 1967.
- (¹¹⁴) D. REDFIELD, Phys.Rev., 130, 3, 914, 1963.
- (¹¹⁵) C.J. HWANG, J.Appl.Phys., 41, 2668, 1970.
- (¹¹⁶) C.J. HWANG, J.Appl.Phys., 40, 9, 3731, 1969.
- (¹¹⁷) R. EYMARD, Thèse, Paris, 1970.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
<u>INTRODUCTION</u>	2
 <u>CHAPITRE I - MESURE DE L'ABSORPTION OPTIQUE</u>	 6
I.1. Principe de la mesure, Impératifs expérimentaux	6
I.2. Le dispositif expérimental	7
a) L'optique	8
b) Porte-échantillon et cryostat	10
c) La détection	12
d) Les échantillons	15
I.3. Mode opératoire	15
a) Etude du coefficient de réflexion	15
b) Mesures de transmission	16
c) Performances : Sensibilité, Précision sur K	18
 <u>CHAPITRE II - ABSORPTION DUE AUX PORTEURS LIBRES</u>	 19
II.1. Contributions respectives des transitions intravallées et intervallées	20
a) Transitions intravallées	20
b) Transitions intervallées	23
II.2. Etude des contributions de divers modes de phonons	24
a) Etude théorique : Modèle simplifié	24
b) Etude expérimentale, Discussion	26
II.3. Recherche d'une méthode empirique pour le calcul de l'absorption due aux porteurs libres	27
Conclusion	28
 <u>CHAPITRE III - ABSORPTION EXCITONIQUE</u>	 29
III.1. Les échantillons : Méthode expérimentale	30
III.2. Résultats expérimentaux : Position du pic excitonique à 4°K	32
a) Résultats expérimentaux	32
b) Nature des raies observées, Confrontation avec les résultats obtenus par d'autres méthodes	33
c) Etude de l'auto-absorption accompagnant les phénomènes de luminescence	35
d) Discussion	37
III.3. Théorie de l'absorption excitonique dans un cristal parfait	37
a) Théorie de l'absorption excitonique	38
b) Comparaison avec les résultats	42



III.4. Etude théorique et expérimentale du couplage exciton-phonon dans GaAs	44
a) Mise en évidence du couplage exciton-phonon dans GaAs	45
b) Elargissement dû à la durée de vie finie de l'exciton	45
c) Modèle général	47
d) Discussion : Analyse du couplage des excitons libres avec les phonons acoustiques et optiques dans GaAs	49
III.5. Influence des défauts extrinsèques	53
a) Influence des porteurs libres	53
b) Influence des impuretés et autres défauts	53
c) Déplacement de l'émission provoqué par les défauts	54
Conclusion	55
 <u>CHAPITRE IV - ABSORPTION EXTRINSEQUE : I NIVEAUX PROFONDS</u>	 57
IV.1. Mise en évidence de l'absorption extrinsèque	58
IV.2. Analyse théorique des divers types de transitions associées aux défauts dans un semi-conducteur	59
a) Transitions entre un niveau et une bande continue	60
b) Transitions entre deux niveaux discrets d'un même centre localisé	64
c) Transitions entre centres (transitions de paires)	68
IV.3. Recherche du modèle applicable aux transitions observées dans GaAs	68
a) Bande à 0,9 eV	68
b) Bande à 1,20 eV	70
c) Autres centres	71
d) Discussion	71
IV.4. Etude du couplage avec le réseau	72
a) Centre à 0,9 eV	72
b) Etude de la bande à 1,20 eV	74
c) Etude de la bande à 1,40 eV	77
d) Discussion	78
IV.5. Nature des défauts responsables des différentes bandes	80
a) La bande à 1,40 eV	80
b) Les centres 0,66 eV et 0,75 eV	82
c) Le centre 0,9 eV	82
d) Le centre 1,20 eV	84
e) Le deuxième mécanisme d'absorption autour de 1,20 eV	86
Conclusion	87



<u>CHAPITRE V - ABSORPTION EXTRINSEQUE : II NIVEAUX SUPERFICIELS, QUEUES DE BANDES</u>	89
V.1. Observation des niveaux superficiels	90
V.2. Queues de bandes	91
a) Observation expérimentale	91
b) Nature des queues de bandes : Rappels théoriques	92
V.3. Etude de l'influence de la température sur la forme des queues de bandes	96
a) Matériaux p^+ et matériaux compensés	97
b) Matériaux n dégénérés	98
c) Matériaux n faiblement dopés	100
d) Matériaux non dopés	101
Conclusion	101
<u>CONCLUSION</u>	103
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	108

Vu,
Les Membres du Jury,

MM. J. JANIN

C. BENOIT A LA GUILLAUME

P. LECLERC

P. PINARD

R. VEILEX

Vu et approuvé,
Le Directeur de l'U.E.R. de Physique

M. DUFAY

Vu et accordé le permis d'imprimer.
Lyon, le 24 Février 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOLDIN



